



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Nuevos adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos

Mónica Fuensanta Soriano



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MATERIALES DE ALICANTE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS

NUEVOS ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN BASADOS EN POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS

Mónica Fuensanta Soriano

Universitat d'Alacant

Tesis presentada para aspirar al grado de

DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Programa de Doctorado en Ciencias de Materiales

Dirigida por:

Prof. José Miguel Martín Martínez



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universidad de Alicante
ADHESIÓN Y ADHESIVOS

José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica y responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.

HACE CONSTAR:

Que Mónica Fuensanta Soriano ha realizado en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, bajo mi dirección, el trabajo de tesis doctoral titulado **“NUEVOS ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN BASADOS EN POLIURETANOS TERMOPLASTICOS”** para aspirar al grado de Doctor en Ciencia de Materiales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Alicante, 12 de diciembre de 2019

Fdo. José Miguel Martín Martínez

Laboratorio de Adhesión y Adhesivos
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Alicante

“Un aspecto clave del método científico es que no puede haber experimentos suficientes para demostrar que estoy en lo cierto; en cambio, un sólo experimento puede demostrar que estoy equivocado”

Albert Einstein (1879-1955)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera destacar al Profesor José Miguel Martín Martínez, mi mentor y director de tesis que dedicó mucho tiempo a investigar y elaborar este trabajo de tesis doctoral. Por sus sugerencias muy interesantes sobre como encauzar el trabajo, por sus largas conversaciones siempre tan constructivas y, por su apoyo incondicional sin los cuales no lo habría logrado.

Gracias Toñi, por ayudarme siempre que puedes, por hacerme fácil el trabajo en el laboratorio y, por cuidarme como si fuera una más de la familia.

A Jaime Carpena, gracias por tu ayuda y tus consejos siempre tan valiosos.

A Noemí, por empezar esta aventura de madurez que espero que continúe durante mucho tiempo.

Quiero las gracias a Andrés y Jofre por los excelentes momentos compartidos y por siempre estar a mi lado cuando los he necesitado.

También quiero recordar a todos los compañeros que han pasado por el laboratorio por los buenos momentos pasados (Beatriz, Dolo, Alejandra, Juan, Carlos, Alfonso, Sara y Olga) a los últimos en llegar (Abir, Abbas, Carmen, Mari Carmen, Ainhoa, Beatriz y Sara) y a los estudiantes que han pasado por el LAA (Anna, Manuel, Luis Fernando, Hassiba, Gustavo, Anny, Imane).

Agradezco a la empresa Innovaciones Farmacéuticas PYC, S.L (Albacete, España) por proponer la problemática sobre prótesis nasales que generó la idea de desarrollar este trabajo, a la empresa Covestro (Leverkusen, Alemania) por el suministro del di-isocianato y, a la empresa Repsol (Madrid, España) por el suministro los distintos polioles (polipropilen glicoles) empleados en este trabajo.

RESUMEN

Los adhesivos sensibles a la presión (PSAs) se emplean para la fabricación de cintas adhesivas, etiquetas y vendajes médicos, entre otras aplicaciones. Si bien los PSAs actuales cumplen la mayoría de sus funciones de manera satisfactoria, en el campo de los vendajes médicos no se ha conseguido el desarrollo de PSAs que se adhieran con buena fuerza adhesiva y que se puedan separar sin causar dolor (lo que se conoce como *low-trauma PSAs*). El desarrollo de estos *low-trauma PSAs* requiere conseguir un buen balance entre adhesión y cohesión, un aspecto que aún no está completamente resuelto en la literatura científica. Por otra parte, la mayoría de los PSAs empleados en vendajes médicos producen irritación y alergia cuando se mantienen en contacto durante un tiempo prolongado con la piel.

En esta tesis doctoral se han elegido los poliuretanos como materiales para preparar PSAs. Por una parte, los poliuretanos son biocompatibles y no causan alergias y, por otra parte, sus propiedades pueden diseñarse a partir de su estructura (relación estructura-propiedades). Sin embargo, existen muy pocos estudios en la literatura sobre adhesivos sensibles a la presión de poliuretano (PU PSAs) debido fundamentalmente a que carecen de pegajosidad a temperatura ambiente. En los últimos años se han desarrollado diferentes estrategias para impartir pegajosidad a los PU PSAs (adición de resinas, síntesis de híbridos acrílico-uretánicos, adición de agentes de reticulación), sin conseguirse un buen balance entre adhesión y cohesión. Por ello, en esta tesis doctoral se propone una estrategia diferente para desarrollar *low-trauma PSAs* que consiste en moderar las propiedades en un rango estrecho de temperatura (20-37 °C); de esta manera, se puede conseguir buena pegajosidad a 37 °C pero nula pegajosidad a 20 °C. Para ello, en esta tesis doctoral se han sintetizado y caracterizado nuevos adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos (TPU PSAs). Los poliuretanos

termoplásticos se prepararon por reacción entre diisocianato 4,4'-difenilmetano (MDI) con 1,4-butanodiol y mezclas de polipropilén glicoles (PPGs) de diferentes pesos moleculares. Los TPU PSAs con mezclas PPG2000 + PPG1000 que contenían 50% en peso o más de PPG2000 exhiben buena pegajosidad a 10–37 °C, y sus propiedades como adhesivos sensibles a la presión se relacionan con su menor contenido de grupos de uretano enlazados por enlaces de hidrogeno y con un importante grado de separación de fases. Además, los TPU PSAs siguen el criterio de Dahlquist, tienen temperaturas de transición vítrea bajas, alta pegajosidad y aceptable valor de fuerza de pelado a 180°.

Considerando otra estrategia diferente, en esta tesis doctoral también se han sintetizado TPU PSAs con diferente contenido de segmentos rígidos (12.5-38.7%) fijando la relación NCO/OH en 1.1 y mezclas de polipropilén glicoles (PPGs) con pesos moleculares de 450 y 2000 Da, MDI como diisocianato y 1,4-butanodiol como extendedor de cadena. En general, los TPU PSAs con un contenido de segmentos rígidos inferior al 20.9% presentan características de PSAs de uso general y los que tienen un mayor contenido de segmentos rígidos presentan características de PSAs de alto esfuerzo.

Además, en esta tesis doctoral se han desarrollado TPU PSAs usando mezclas de poliuretanos termoplásticos de diferentes características, habiéndose conseguido un buen balance de propiedades (pegajosidad, cohesión y adhesión). Para ello, se usó un procedimiento simple que consiste en la mezcla física de soluciones de metil etil cetona (MEK) de dos poliuretanos termoplásticos con propiedades muy diferentes, TPU1 (con alta pegajosidad y baja cohesión) y TPU2 (con baja pegajosidad y alta cohesión), empleándose dos procedimientos de mezcla diferentes. Se mejoran las propiedades de los TPU PSAs obteniéndose buena pegajosidad, valores de fuerza de pelado a 180° adecuados y suficiente cohesión, particularmente usando una mezcla de 70% en peso de TPU1 y 30% en peso de TPU2.

En resumen, esta tesis doctoral constituye el primer trabajo en la literatura que ha desarrollado adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos con buen balance de propiedades y con potencial para uso como adhesivos indoloros para vendajes médicos.

ABREVIACIONES

ABS	Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno
ATR-IR	Espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia total atenuada (Attenuated total reflection infrared spectroscopy)
BD	1,4-Butanodiol
DBA	<i>N,N</i> -Dibutilamina
CA	Fallo de cohesión del adhesivo
DBTDL	Dilaurato de dibutilestaño (Dibutyltin dilaurate)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential scanning calorimetry)
DTGA	Análisis termogravimétrico diferencial (Differential thermogravimetric analysis)
FA	Fallo de adhesión
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (Fourier transformed infrared spectroscopy)
HMPSA	Adhesivo termofusible sensible a la presión (Hot melt pressure-sensitive adhesive)
HTPB	Polibutadieno terminado en hidroxilo
MDI	Diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4'-Methylene diphenyl diisocyanate)
MEK	Metil etil cetona (Methyl ethyl ketone)
PC	Policarbonato
PET	Tereftalato de polietileno (Polyethylene terephthalate)
PPG	Polipropilén glicol
PPG450	Polipropilén glicol de peso molecular 450 g/mol
PPG1000	Polipropilén glicol de peso molecular 1000 g/mol
PPG2000	Polipropilén glicol de peso molecular 2000 g/mol
PSA	Adhesivo sensible a la presión (Pressure-sensitive adhesive)
RMN-H ¹	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN-C ¹³	Resonancia magnética nuclear de carbono
SF	Segmentos flexibles
SR	Segmentos rígidos
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
TMS	Tetrametilmetilsilano
TPU	Poliuretano termoplástico (Thermoplastic polyurethane)
UV	Ultravioleta

SÍMBOLOS

υ	Vibración de tensión
δ	Vibración de flexión o deformación
T_g	Temperatura de transición vítrea
$T_{g,s}$	Temperatura de transición vítrea de los segmentos flexibles
T_m	Temperatura de fusión
ΔH_m	Entalpía de fusión
$T_{5\%}$	Temperatura de descomposición para una pérdida del 5% en peso
$T_{50\%}$	Temperatura de descomposición para una pérdida del 50% en peso
T_{max}	Temperatura del máximo de descomposición
G'	Módulo elástico o de almacenamiento
G''	Módulo viscoso o de pérdida
G_{cruce}	Módulo en el cruce de los módulos elástico y viscoso
T_{cruce}	Temperatura en el cruce de los módulos elástico y viscoso
t_R	Tiempo de relajación
ω_{cruce}	Frecuencia en el cruce de módulos elástico y viscoso
γ_w^d	Componente dispersiva de la tensión superficial del agua
γ_w^p	Componente polar de la tensión superficial del agua
γ_i^d	Componente dispersiva de la tensión superficial del diyodometano
γ_i^p	Componente polar de la tensión superficial del diyodometano
γ_s^d	Componente dispersiva de la energía superficial de los films de TPU
γ_s^p	Componente polar de la energía superficial de los films de TPU
γ_s^t	Componente total de la energía superficial de los films de TPU
θ_w	Ángulos de contacto medidos con agua
θ_i	Ángulos de contacto medidos con diyodometano

LISTADO DE ECUACIONES

Capítulo I	Introducción	
Ecuación I.1.	Ecuación para el cálculo del trabajo total de adhesión	31
Ecuación I.2.	Cálculo del trabajo termodinámico de adhesión	32
Ecuación I.3.	Ecuación de Young	34
Ecuación I.4.	Cálculo del trabajo de adhesión	37
Ecuación I.5.	Cálculo de la efectividad de un PSA	49
Ecuación I.6.	Correlación de la velocidad de separación de la unión adhesiva con la frecuencia	49
Capítulo II	Materiales y técnicas experimentales	
Ecuación II.1.	Cálculo del índice de hidroxilos	87
Ecuación II.2.	Cálculo de las cantidades de reactivos en la síntesis de los poliuretanos termoplásticos	93
Ecuación II.3.	Cálculo del contenido de NCO libre	94
Ecuación II.4.	Cálculo de la energía superficial y de las componentes dispersiva y polar utilizando la aproximación de Owens-Wendt-Kaelble	98
Capítulo V	Caracterización de adhesivos sensibles a la presión obtenidos con mezclas de poliuretano termoplástico	
Ecuación V.1.	Cálculo del contenido en segmentos rígidos	163

LISTADO DE ESQUEMAS

Capítulo I	Introducción	
Esquema I.1.	(a) Esquema general para la síntesis de poliuretanos termoplásticos, (b) Ejemplo de la síntesis de poliuretano termoplástico por el método del prepolímero.	
Esquema I.2.	Esquema de las estructuras resonantes del grupo isocianato	
Esquema I.3.	Reacciones comunes del grupo isocianato	13
Esquema I.4.	Mecanismo general de reacción entre el grupo isocianato y un alcohol para formar un grupo uretano, en ausencia de catalizador	14
Esquema I.5.	(a) Mecanismo general de reacción entre el grupo isocianato y un alcohol para formar un grupo uretano mediante activación nucleofílica del alcohol o (b) mediante activación electrofílica del isocianato	14
Esquema I.6.	Mecanismo general de reacción entre el grupo isocianato y un alcohol para formar un grupo uretano, en presencia de catalizador de estaño	15
Esquema I.7.	Polimerización catiónica de isobutileno	27
Capítulo II	Materiales y técnicas experimentales	
Esquema II.1	Estructura química y asignación de las señales de RMN de ^1H y ^{13}C de polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares	81
Esquema II.2	Esquema general de la reacción de acetilación de polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares y titulación de ácido acético	86
Capítulo III	Síntesis y caracterización de adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos	
Esquema III.1.	Esquema general de síntesis de TPUs empleada en este capítulo de tesis doctoral	110
Esquema III.2.	Esquema general del equilibrio entre grupos carbonilo libres y enlazados	113

LISTADO DE FIGURAS

Capítulo I Introducción

Figura I.1.	Diisocianatos usados en la síntesis de TPUs	8
Figura I.2.	Estructura química y nomenclatura de los extendedores de cadena usados habitualmente en la síntesis de TPUs	9
Figura I.3.	Algunos ejemplos de catalizadores usados en la síntesis de poliuretanos	10
Figura I.4.	(a) Estructura segmentada de TPU, (b) formación de enlaces de hidrogeno entre segmentos rígidos de cadenas de poliuretano adyacentes, y (c) esquema de la estructura tridimensional segmentada de dominios de segmentos flexibles y dominios de segmentos rígidos	17
Figura I.5.	Esquema de formación de enlaces de hidrogeno entre segmentos rígidos de cadenas adyacentes entre grupos uretano y ureas respectivamente	18
Figura I.6.	Esquema de formación de enlaces de hidrogeno entre segmentos rígidos y segmentos flexibles	18
Figura I.7.	Esquema tridimensional de dominios de segmentos flexibles y dominios de segmentos rígidos en una estructura (a) con segregación de fases y (b) una estructura con miscibilidad de fases	19
Figura I.8.	Esquema de la estructura de microfases en un PSA basado en un copolímero en bloque	27
Figura I.9.	Estructura química general de un éster alquílico de ácido acrílico	29
Figura I.10.	Estructura química general de monómeros acrílicos empleados en la síntesis de PSAs	29
Figura I.11.	Estructura química de polidimetilsiloxano (PDMS)	30
Figura I.12.	Esquema del ángulo de contacto entre una gota de adhesivo (líquido) y un sustrato (sólido)	34
Figura I.13.	Estructura química del PVP y PEG y esquema de la estructura supramolecular formada mediante enlaces de hidrógeno del complejo PVP-PEG modelo	36
Figura I.14.	Esquema de la relación entre la resistencia a tracción, el coeficiente de difusión y el tiempo de relajación con el aumento de la movilidad molecular en la transición de material vítreo a fluido	37
Figura I.15.	(a) Variación del módulo de relajación frente al tiempo y (b) Forma de la grieta durante el proceso de fractura del adhesivo	41
Figura I.16.	(a) Esquema general de un reómetro rotacional cono-plato y plato-plato; (b) deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo; (c) material viscoelástico: esfuerzo (σ), deformación (γ) y desfase (δ) entre ambos; (d) representación del módulo complejo (G^*) como combinación de dos vectores correspondientes al módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'')	42
Figura I.17.	Representación general para la determinación de la región de viscoelasticidad lineal de un PSA mediante barrido de amplitud a una frecuencia constante	43
Figura I.18.	Representación general del barrido de frecuencia realizado en un reómetro rotacional para un PSA a una amplitud constante	44
Figura I.19.	Representación general del barrido de temperatura realizado en un reómetro rotacional para un PSA a una frecuencia constante	45
Figura I.20.	Representación general de las zonas de las curvas de barrido de frecuencia (a) y barrido de temperatura (b) para un PSA	46
Figura I.21.	Representación general de la correlación de propiedades de un PSA típico con las propiedades reológicas en un barrido de frecuencia usando un reómetro rotacional	47
Figura I.22.	Variación del módulo elástico con la frecuencia medido a temperatura ambiente	50
Figura I.23.	(a) Ejemplo de la variación de G' y G'' con la frecuencia y (b) esquema general de la ventana de viscoelasticidad	51
Figura I.24.	Esquema general de la ventana de viscoelasticidad de Chang para la clasificación de PSAs	51

Figura I.25.	Correlación de la ventana de viscoelasticidad de Chang con el criterio de Dahlquist y la tan delta	52
Figura I.26.	Esquema general de los ensayos (a) rolling ball y (b) loop tack y quick stick	54
Figura I.27.	Esquema general de la sonda empleada en el ensayo de probe tack	55
Figura I.28.	Ejemplo de una curva esfuerzo-deformación obtenida en el ensayo de probe tack. Secuencia de etapas de deformación producidas durante el ensayo de probe tack	56
Figura I.29.	Esquema general de diferentes métodos empleados para la evaluación de la fuerza de pelado de un PSA	58
Figura I.30.	Esquema general de los tipos de fallo obtenidos durante el ensayo de pelado de un PSA	59
Figura I.31.	Esquema general del ensayo de cizalla de un PSA	60
Capítulo II	Materiales y técnicas experimentales	
Figura II.1.	Estructura química de los polioles de polipropilen glicol	79
Figura II.2a.	Espectros de RMN de ¹ H para polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares (300 MHz, CDCl ₃ , 25 °C)	81
Figura II.2b.	Espectros de RMN de ¹³ C para los polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares (75 MHz, CDCl ₃ , 25 °C)	82
Figura II.3.	Espectros ATR-IR de los polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares	83
Figura II.4.	Termogramas DSC de los polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares. Segundo barrido de calentamiento	84
Figura II.5.	(a) Pérdida de peso en función de la temperatura, (b) derivada del peso en función de la temperatura de los polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares. Experimentos de TGA	85
Figura II.6.	Detalle del procedimiento experimental utilizado para la cuantificación de grupos hidroxilo de los polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares	87
Figura II.7.	Estructura química y nomenclatura empleada de los reactivos usados para obtener los segmentos rígidos de los poliuretanos	88
Figura II.8.	Espectro ATR-IR de MDI	89
Figura II.9.	Espectro ATR-IR de BD	90
Figura II.10.	Detalle del procedimiento experimental usado para el acondicionamiento de los polioles	91
Figura II.11.	Esquema del dispositivo experimental utilizado para la síntesis de poliuretanos termoplásticos	92
Figura II.12.	Reómetro y geometría de platos paralelos utilizada para la caracterización de las propiedades viscoelásticas de los TPUs	97
Figura II.13.	Curva típica obtenida en el ensayo de probe tack de los films de poliuretano	99
Figura II.14.	Equipo Texture Analyzer TA.XT2i (izquierda) y vástago usado para medir la pegajosidad (derecha)	100
Figura II.15.	Esquema general del ensayo de loop tack de los PSAs de poliuretano	101
Figura II.16.	Esquema general del ensayo de pelado a 180°	102
Figura II.17.	Esquema general del ensayo de creep de los adhesivos TPU PSA	103
Capítulo III	Síntesis y caracterización de adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos	
Figura III.1.	Estructura química y espectros ATR-IR de los polioles PPG1000 y PPG2000. Vibración de tensión, σ ; vibración de deformación, δ	112
Figura III.2.	Espectros ATR-IR de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas de PPG1000 + PPG2000. Vibración de tensión, σ ; vibración de deformación, δ	113
Figura III.3.	Ampliación de la región del grupo carbonilo (1800-1650 cm ⁻¹) de los espectros ATR-IR de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas de PPG1000 + PPG2000	114
Figura III.4.	Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25)	115

Figura III.5.	Variación de las contribuciones relativas de uretanos libres y enlazados de los TPUs en función del contenido de PPG1000	115
Figura III.6.	Variación de la contribución relativas de uretanos libres y enlazados de los TPUs en función de la relación NCO/OH	116
Figura III.7.	Termogramas DSC de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000. Segundo ciclo de calentamiento	117
Figura III.8.	Variación de (a) la pérdida de peso y de (b) la derivada del peso en función de la temperatura de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000. Experimentos TGA	118
Figura III.9.	Variación del (a) módulo elástico y del (b) módulo viscoso en función de la amplitud de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de amplitud a 25 °C	120
Figura III.10.	(a) Variación del módulo elástico en función de la frecuencia a 25 °C de los TPUs y (b) variación del módulo elástico y módulo viscoso en función de la frecuencia a 25 °C de TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50). Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia	122
Figura III.11.	Ventanas viscoelásticas de Chang a 25 °C de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia. Línea continua sólida corresponde a $G' = G''$ (tan delta =1), la línea discontinua indica el criterio de Dahlquist y la línea punteada delimita los cuadrantes de la ventana de Chang.	123
Figura III.12.	Variación del módulo elástico en función de la temperatura a 1 Hz de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000 Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura	124
Figura III.13.	Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000 preparados sobre acero inoxidable 304	126
Figura III.14.	Variación de pegajosidad en función de la temperatura de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000 preparados sobre acero inoxidable	127
Figura III.15.	Variación de la fuerza de pelado a 180° en función del contenido PPG1000 en uniones aluminio 5754/TPU/film de PET medidas a 25 °C. CA, cohesión del adhesivo; FA, fallo de adhesión al aluminio	128
Capítulo IV	Adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos. Influencia del contenido en segmentos rígidos	
Figura IV.1.	(a) Esquema general de la estructura de los TPUs, (b) esquema de las interacciones de enlace de hidrógeno entre los segmentos rígidos y segmentos flexibles para TPU-PPG450, TPU-PPG1000 y TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	136
Figura IV.2.	(a) Espectro ATR-IR de TPU-PPG2000(50)/PPG450(50), y (b) región del carbonilo (1800-1650 cm ⁻¹) de los espectros ATR-IR de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas de PPG450 + PPG2000.	138
Figura IV.3.	Termogramas DSC para (a) TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) y (b) TPU-PPG2000(25)/PPG450(75). Primer y segundo barrido de calentamiento (Run 1 y Run 2 respectivamente).	140
Figura IV.4.	Variación de (a) la pérdida de peso y de (b) la derivada del peso en función de la temperatura de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos TGA	141
Figura IV.5.	(a) Variación del módulo elástico en función de la temperatura a 1 Hz de los TPUs preparados con PPG450, PP2000 y mezclas PPG450 + PPG2000, (b) Variación del módulo elástico y módulo viscoso en función de la temperatura a 1 Hz para TPU-PPG2000(75)/PPG450(25). Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura.	144
Figura IV.6.	Variación del módulo elástico en función de la amplitud de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de amplitud a 25 °C.	146

Figura IV.7.	Variación del módulo elástico en función de la frecuencia a 25 °C y 2.5% de amplitud de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia	146
Figura IV.8.	Ventanas de viscoelásticidad de Chang a 25 °C de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia. La línea sólida corresponde a $G' = G''$ (tan delta =1), la línea discontinua indica el criterio de Dahlquist y la línea punteada delimita los cuadrantes de la ventana de Chang	148
Figura IV.9.	Valores de esfuerzo en función de la deformación a 25 °C de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000 medidos sobre acero inoxidable 304. Experimentos de probe tack	149
Figura IV.10.	Valores de loop tack en función del contenido en peso de PPG450 a 25 °C para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000 sobre film de PET a distintos sustratos	150
Figura IV.11.	Valores de loop tack en función de la energía superficial del sustrato a 25 °C para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000	152
Figura IV.12.	Valores de fuerza de pelado a 180 ° de uniones sustrato/TPU/film de PET a 25 °C en función de la cantidad de PPG450 en los TPUs. CA = cohesión de adhesivo; A = fallo de adhesión sobre acero; SS = stick-slip	153
Capítulo V	Caracterización de adhesivos sensibles a la presión obtenidos con mezclas de poliuretano termoplástico	
Figura V.1.	Principales propiedades de los PSAs basados en diferentes polímeros	160
Figura V.2.	Síntesis de los poliuretanos TPU1 y TPU2	163
Figura V.3.	Esquema del procedimiento usado para la síntesis de mezclas de TPUs disueltos en MEK	165
Figura V.4.	(a) Espectro ATR-IR de 80TPU1/20TPU2 (A) and 80TPU1/20TPU2 (B), y (b) deconvolución de la banda de absorción del grupo C=O para 80TPU1/20TPU2 (A)	167
Figura V.5.	Termogramas DSC para 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B). Segundo barrido de calentamiento	168
Figura V.6.	(a) Variación de modulo elástico (G') en función de la temperatura para 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B). (b) Variación del modulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura para 80TPU1/20TPU2 (A). Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura	169
Figura V.7.	Variación de la pegajosidad en función de la temperatura para 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B)	170
Figura V.8.	(a) Espectros ATR-IR de TPU1, TPU2 y mezclas TPU1 y TPU2. (b) Región del carbonilo de los espectros ATR-IR para TPU1, TPU2 y mezclas TPU1 y TPU2.	172
Figura V.9.	Termogramas DSC de TPU1, TPU2 y las mezclas TPU1 y TPU2. Segundo barrido de calentamiento	174
Figura V.10.	(a) Variación de peso y (b) variación de la derivada del peso en función de la temperatura para TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2.	175
Figura V.11.	(a) Variación del módulo elástico y (b) del módulo viscoso en función de la temperatura para TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2. Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura a 1 Hz	177
Figura V.12.	Esquema de la estructura del TPU1, TPU2 y la mezcla 70TPU1/30TPU2 antes y después de la evaporación de MEK	179
Figura V.13.	(a) Variación del módulo elástico (G') y (b) variación del módulo viscoso (G'') a 25 °C en función de la frecuencia de TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2. Experimentos de reología plato-plato; barridos de frecuencia	181

Figura V.14.	Ventana de viscoelasticidad de Chang a 25 °C de los PSAs TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2. Experimentos de reología plato-plato; barrido de frecuencia. La línea continua corresponde a $G' = G''$ ($\tan \delta = 1$), la línea discontinua indica el criterio de Dahlquist y la línea punteado delimita los cuadrantes de la ventana de Chang	182
Figura V.15.	Variación de la pegajosidad de los PSAs de TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2 en función de la temperatura	183

LISTADO DE TABLAS

Capítulo I	Introducción	
Tabla I.1.	Poliéter dioles usados habitualmente en la síntesis de TPUs y sus propiedades (peso molecular, M_w , temperatura de fusión, T_m y temperatura de transición vítrea, T_g)	7
Tabla I.2.	Velocidades de reacción relativas del grupo isocianato medidas a 25 °C en ausencia de catalizador	12
Tabla I.3.	Algunas propiedades mecánicas de poliuretanos y poliureas obtenidas por reacción estequiométrica con PTMO de peso molecular 1000 y varios diisocianatos	20
Tabla I.4.	Valores de tensión superficial de diferentes sustratos y polímeros de baja energía superficial	33
Tabla I.5.	Métodos de medida de tack de PSAs	54
Tabla I.6.	Clasificación de PSAs según los valores de fuerza de pelado a 180°	57
Tabla I.7.	Métodos normalizados de medida de fuerza de pelado de PSAs	59
Capítulo II	Materiales y técnicas experimentales	
Tabla II.1.	Nomenclatura, composición, peso molecular y propiedades físico químicas de los polioles de polipropilenglicol	80
Tabla II.2.	Asignación de las bandas de vibración de los espectros ATR-IR de polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares	83
Tabla II.3.	Datos obtenidos del análisis termogravimétrico para los polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares	85
Tabla II.4.	Índice de hidroxilos obtenidos experimentalmente mediante el método de acetilación siguiendo la norma ASTM D 4274-99 (Método A)	88
Tabla II.5.	Resume de las propiedades físicas y químicas de MDI (Desmodur® 44MC)	89
Tabla II.6.	Asignación de las bandas de vibración del espectro ATR-IR de MDI	90
Tabla II.7.	Cantidades de reactivos para la síntesis del poliuretano termoplástico sintetizado con MDI, mezcla de polipropilén glicoles de pesos moleculares 2000 Da y 1000 Da (75/25) y BD	93
Capítulo III	Síntesis y caracterización de adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos	
Tabla III.1.	Nomenclatura y reactivos usados en la síntesis de TPUs. Relación $NCO/OH = 1.10$	110
Tabla III.2.	Temperaturas a las que se pierden 5 ($T_{5\%}$) y 50 ($T_{50\%}$) % en peso, y la temperatura de descomposición máxima (T_{max}) de los TPUs. Experimentos TGA	118
Tabla III.3.	Temperaturas y pérdidas de peso de las dos descomposiciones térmicas de los TPUs. Experimentos TGA	119
Tabla III.4.	Valores de frecuencia (ω_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en el cruce de los módulos elástico y viscoso, y valores de tiempo de relajación (t_R) de los TPUs. Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia a 25 °C	122
Tabla III.5.	Valores de temperatura (T_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en el cruce de módulos elástico y viscoso, de los TPUs. Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura a 1 Hz.	125

Capítulo IV	Adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos. Influencia del contenido en segmentos rígidos	
Tabla IV.1	Nomenclatura y reactivos empleados en la síntesis de TPUs. Relación NCO/OH = 1.10.	135
Tabla IV.2.	Contribuciones relativas de uretano libre y enlazado para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000, y mezclas de PPG450 + PPG2000.	138
Tabla IV.3	Valores de temperatura de transición vítrea (T_g), y temperaturas de fusión (T_m) de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas de PPG450 + PPG2000. Valores obtenidos a partir del segundo barrido de DSC	139
Tabla IV.4.	Temperaturas a las que se pierden 5 ($T_{5\%}$) y 50 ($T_{50\%}$) % en peso, y la temperatura de descomposición máxima (T_{max}) de los TPU preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos TGA	142
Tabla IV.5.	Temperaturas y pérdidas de peso de las dos descomposiciones térmicas de los TPU preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos DTGA	142
Tabla IV.6.	Valores de temperatura (T_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura a 1 Hz	145
Tabla IV.7.	Datos característicos obtenidos a partir de los ensayos de barridos de frecuencia de reología plato-plato a 25 °C y 2.5% de amplitud	147
Tabla IV.8.	Valores de tack a 25 °C medidos sobre acero inoxidable 304, y valores de módulo elástico y viscoso a 100 s ⁻¹ para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000	149
Tabla IV.9.	Valores de ángulos de contacto y energía superficial (γ_s) medidos a 25 °C para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. La energía superficial se obtuvo aplicando la ecuación de Owens-Wendt-Kaelble	151
Tabla IV.10.	Valores de fuerza de pelado a 180° de uniones acero inoxidable 304/TPU/ film PET y valores de holding time a 25 °C de los TPUs sobre film de PET	152
Capítulo V	Caracterización de adhesivos sensibles a la presión obtenidos con mezclas de poliuretano termoplástico	
Tabla V.1.	Contribuciones relativas de grupos uretano libre y enlazado para 80TPU1/20TPU2 (A) and 80TPU1/20TPU2 (B)	167
Tabla V.2.	Valores de temperatura (T_{cruce}) y modulo (G_{cruce}) en el cruce entre los módulos elástico y viscoso para 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B). Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura a 1 Hz	170
Tabla V.3.	<i>Holding time</i> y fuerza de pelado a 180° en uniones acero inoxidable 304/TPU PSA medidas a 25 °C	171
Tabla V.4.	Nomenclatura y composición de las mezclas de TPU1 y TPU2 preparadas con el método A	171
Tabla V.5.	Contribuciones relativas de grupos uretano libre y enlazado para TPU1, TPU2 y mezclas TPU1 y TPU2	173
Tabla V.6.	Temperaturas a las que se pierde el 5% ($T_{5\%}$) y el 50% ($T_{50\%}$) en peso, y temperaturas y perdidas de peso de las descomposiciones térmicas para TPU1, TPU2 y las mezclas TPU1 y TPU2	176
Tabla V.7.	Valores de temperatura (T_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en cruce de los módulos elástico y viscoso de TPU1, TPU2 y mezclas TPU1 y TPU2. Experimentos de reología plato-plato; barridos de temperatura a 1 Hz	178
Tabla V.8.	Valores de los módulos elásticos a diferentes frecuencias medidos a 25 °C en los PSAs	182
Tabla V.9.	Valores de tack, holding time y fuerzas de pelado a 180° a 25 °C para los PSAs de TPU1, TPU2 y mezclas de TPU1 y TPU2	188

TABLA DE CONTENIDOS

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Abreviaciones	XI
Símbolos	XII
Listado de ecuaciones	XIII
Listado de esquemas	XIII
Listado de figuras	XIV
Listado de tablas	XVI
Capítulo I INTRODUCCIÓN	3
I.1. Poliuretanos termoplásticos	3
I.1.1. Origen e historia de los poliuretanos	3
I.1.2. Reactivos empleados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos	5
I.1.2.1. Polioles	6
I.1.2.2. Diisocianatos	8
I.1.2.3. Extendedores de cadena	9
I.1.2.4. Catalizadores	10
I.1.3. Química de los poliuretanos termoplásticos	11
I.1.3.1. Reactividad del grupo isocianato	11
I.1.3.2. Mecanismo general de reacción	14
I.1.3.3. Métodos de síntesis de poliuretanos termoplásticos	15
I.1.4. Morfología y propiedades de poliuretanos termoplásticos	16
I.1.4.1. Morfología de poliuretanos termoplásticos	16
I.1.4.2. Relación estructura propiedades de poliuretanos termoplásticos	19
I.1.4.2.1. Efecto de los segmentos rígidos en las propiedades del TPU	19
I.1.4.2.2. Efecto de los segmentos flexibles en las propiedades del TPU	21
I.2. Adhesivos sensibles a la presión	22
I.2.1. Introducción	22
I.2.2. Composición y estructura química de un adhesivo sensible a la presión	23
I.2.2.1. Adhesivos sensibles a la presión derivados de caucho	25
I.2.2.2. Adhesivos sensibles a la presión formulados a partir de copolímeros en bloque	26
I.2.2.3. Adhesivos sensibles a la presión derivados de poliisobutileno	27
I.2.2.4. Adhesivos sensibles a la presión basados en polímeros acrílicos	28
I.2.2.5. Adhesivos sensibles a la presión basados en siliconas	30
I.2.3. Teoría de la adhesión en adhesivos sensibles a la presión	31
I.2.3.1. Teoría molecular de la adhesión sensible a la presión	34
I.2.4. Viscoelasticidad de adhesivos sensibles a la presión	39
I.2.4.1. Bases físicas del comportamiento viscoelástico en adhesivos sensibles a la presión	39
I.2.4.2. Comportamiento viscoelástico en adhesivos sensibles a la presión	40

1.2.4.3.	Medidas de las propiedades viscoelásticas de adhesivos sensibles a la presión y ventanas de viscoelasticidad	41
1.2.5.	Medidas de adhesión en adhesivos sensibles a la presión	53
1.2.5.1.	Medidas de pegajosidad	53
1.2.5.2.	Medidas de resistencia al esfuerzo de pelado en PSAs	57
1.2.5.3.	Medidas de la resistencia al esfuerzo en cizalla	60
I.3.	Antecedentes bibliográficos de los adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos	60
I.4.	Motivación del trabajo de tesis doctoral y objetivos generales	64
I.5.	Estructura de la tesis	65
I.6.	Bibliografía	67
Capítulo II	MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	79
II.1.	Materiales	79
II.1.1.	Reactivos empleados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos	79
II.1.1.1.	Segmentos blandos o flexibles	79
II.1.1.1.1.	Caracterización de los segmentos blandos o flexibles	80
II.1.1.2.	Segmentos rígidos o duros	88
II.1.2.	Acondicionamiento de los reactivos	91
II.1.3.	Síntesis de poliuretanos termoplásticos	92
II.1.3.1.	Cálculo de las cantidades de reactivos para la síntesis de poliuretanos termoplásticos	93
II.1.3.2.	Determinación de la cantidad de NCO libre en el prepolímero	94
II.1.4.	Preparación de los adhesivos sensibles a la presión	94
II.2.	Técnicas experimentales	95
II.2.1.	Contenido en sólidos	95
II.2.2.	Medida del espesor del TPU aplicado sobre film de PET	95
II.2.3.	Espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia total atenuada	96
II.2.4.	Calorimetría diferencial de barrido	96
II.2.5.	Análisis termogravimétrico	96
II.2.6.	Reología plato-plato	97
II.2.7.	Medida de ángulos de contacto y cálculo de la energía superficial	98
II.2.8.	Medida de pegajosidad	99
II.2.8.1.	Probe tack	99
II.2.8.2.	Loop tack	100
II.2.9.	Medidas de adhesión en pelado a 180°	101
II.2.10.	Medidas de la resistencia estática bajo esfuerzos de cizalla	102
II.3.	Bibliografía	104
Capítulo III	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN BASADOS EN POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS	107
III.1.	Introducción	107
III.2	Materiales y técnicas experimentales	109
III.3	Resultados y discusión	111
III.3.1.	Caracterización estructural de los poliuretanos termoplásticos	111
III.3.2.	Propiedades viscoelásticas de los poliuretanos termoplásticos	120
III.3.3.	Caracterización de la adhesión de los poliuretanos termoplásticos	125
III.4.	Conclusiones	128
III.5.	Bibliografía	129

Capitulo IV	ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN BASADOS EN POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN SEGMENTOS RÍGIDOS	133
IV.1.	Introducción	133
IV.2	Materiales y técnicas experimentales	135
IV.3	Resultados y discusión	136
IV.3.1.	Caracterización estructural de los poliuretanos termoplásticos	136
IV.3.2.	Propiedades viscoelásticas de los poliuretanos termoplásticos	143
IV.3.3.	Caracterización de las propiedades adhesivas de los poliuretanos termoplásticos	148
IV.4.	Conclusiones	154
IV.5.	Bibliografía	155
Capitulo V	CARACTERIZACIÓN DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN OBTENIDOS CON MEZCLAS DE POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS	159
V.1.	Introducción	159
V.2	Materiales y técnicas experimentales	162
V.3.	Resultados y discusión	165
V.3.1.	Influencia del método de preparación de mezclas de TPUs en sus propiedades	165
V.3.2.	Caracterización de las mezclas de TPU1 y TPU2	171
V.3.3.	Caracterización de los PSAs preparados con diferentes proporciones de mezclas de TPU1 y TPU2	180
V.4.	Conclusiones	184
V.5.	Bibliografía	186
Capitulo VI	Conclusiones generales	191
VI.1.	Conclusiones generales	191
Capitulo VII	Investigación futura	195
VI.1.	Investigación futura	195
Anexo		199

CAPÍTULO I

Introducción



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este capítulo de la tesis se repasan los conceptos básicos de los poliuretanos termoplásticos y de los adhesivos sensibles a la presión, se realiza una revisión bibliográfica sobre el estado del arte de adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretano, y se expone la motivación y objetivos del trabajo de tesis doctoral.

I. INTRODUCCIÓN

I.1. POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS

I.1.1. Origen e historia de los poliuretanos

Los poliuretanos son polímeros versátiles utilizados durante los últimos 100 años en diversas aplicaciones como espumas flexibles y/o rígidas, elastómeros, films, adhesivos, recubrimientos, fibras, etc.¹ Desde su descubrimiento por el químico alemán A. Wurtz en 1849,² el grupo isocianato destacó por su elevada reactividad química, sintetizándose posteriormente el primer isocianato alifático con el que se preparó el primer uretano. Más tarde, le siguieron los trabajos de Hoffman, Curtius y Lossen que prepararon los primeros isocianatos a escala laboratorio;³ aunque no fue hasta 1884 cuando Hentschel desarrolló un método de síntesis de isocianatos a partir de la reacción entre aminas primarias y fosgeno que es la principal síntesis comercial de isocianatos usada en la actualidad.³

El primer poliuretano fue sintetizado en 1937 por el profesor Otto Bayer y sus colaboradores en los laboratorios de I. G. Farben de Leverkusen Industrie en Alemania.⁴ Sus estudios se centraban en una nueva vía para sintetizar fibras, alternativa a la del equipo de Du Pont encabezado por el químico orgánico W. Carothers. En 1929, se publicaron diversas patentes de la casa Du Pont en la que desarrollaban la síntesis de diferentes polímeros como Nylon, Dracón y Neopreno.⁵

Después de varios intentos Otto Bayer y colaboradores lograron sintetizar poliuretanos termoplásticos elastómeros (TPUs) mediante reacción de poliadición entre

diisocianatos y glicoles.^{4,6,7} Unos años más tarde en 1940, se comenzó a desarrollar la producción industrial de poliuretanos.⁸⁻¹⁰ Sin embargo, no fue hasta la Segunda Guerra Mundial cuando los poliuretanos cobraron una especial importancia empleándose como materiales de uso militar. En las décadas de los 50 y 60 se fabricaron las primeras espumas flexibles y rígidas de uretano las cuales se comenzaron a usar en sistemas de refrigeración.

Bayer descubrió que los adhesivos de uretano eran excelentes adhesivos para unir elastómeros a fibras y metales. Durante la década de los 50, ya se empleaban adhesivos de poliuretano para uniones con distintos sustratos como vidrio, madera, plástico y cerámica. Unos años más tarde, se emplearon los primeros adhesivos de uretano bi-componente para realizar uniones metal-metal. En 1957, se patentó el primer poliuretano termoplástico usado como adhesivo termofusible (hot-melt) para la unión de chapas metálicas a contenedores. Durante los años 1958 y 1959, se desarrollaron los primeros adhesivos de poliuretano termoplásticos, en 1961 fue cuando la empresa Du Pont desarrolló los primeros poliuretanos en base acuosa, y en los años 60 B.F. Goodrich desarrolló poliuretanos termoplásticos basados en poliéster que podrían ser empleados para unir cuero y vinilo. En 1968, Goodyear introdujo el primer adhesivo estructural para plástico reforzado con fibra de vidrio (FRP) de cabinas de camiones.¹¹ A comienzos de los años 70, comenzaron a aparecer los primeros adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos. En 1978 empezaron a comercializarse los adhesivos estructurales bi-componentes para automóviles (Goodyear), y posteriormente, en 1984, Bostik desarrolló los adhesivos hot-melts de poliuretano reactivos.¹¹

Actualmente, los poliuretanos juegan un papel importante dentro del mercado global de los polímeros, utilizándose en aplicaciones especializadas, tales como recubrimientos protectores y decorativos, adhesivos, masillas, y sellantes, entre otros.¹² Especial mención tienen los elastómeros de poliuretano debido a su versatilidad en diferentes campos de aplicación. Los elastómeros de poliuretano se emplean en la fabricación de artículos deportivos y productos con altas prestaciones para la industria del transporte. También, son utilizados en recubrimientos para cables. Si se formulan adecuadamente, se pueden usar como sellantes en la construcción y la industria aeroespacial. Los adhesivos de poliuretano son eficientes en la unión de una gran variedad de materiales y son usados en distintos sectores tales como la construcción, medicina, embalaje, calzado, e industria automotriz. Las tintas y barnices basados en poliuretanos poseen una excelente resistencia a la abrasión, flexibilidad, dureza y resistencia a productos químicos y disolventes.^{11,13,14}

Sin lugar a duda, los poliuretanos con el paso de los años han ganado una posición envidiable como materiales biomédicos, no sólo por ser biodegradables y no tóxicos, sino

también por sus excelentes propiedades de flexibilidad, elevada resistencia al impacto y durabilidad, propiedades que los convierten en polímeros muy adecuados para aplicaciones médicas.¹¹ Actualmente, el uso de poliuretanos se extiende hasta límites insospechados. Cabe mencionar como curiosidad, una de las aplicaciones de los poliuretanos más recientemente desarrolladas, y que suscitó la polémica en el mundo del deporte. En el año 2008, la empresa Speedo, en colaboración con la NASA, desarrolló un traje de baño llamado LZR compuesto por paneles de poliuretano soldados conjuntamente mediante ultrasonidos. Estos paneles de poliuretano ayudaban a atrapar el aire aumentando la flotabilidad de los nadadores. Además, su capacidad de adaptarse al cuerpo del nadador de forma tan ceñida ayudaba a reducir los efectos de rozamiento moldeando el cuerpo del nadador en una forma más aerodinámica. Esto favoreció que se lograran numerosos récords mundiales con este tipo de trajes de baño, pero en 2010 la FINA (Federación Internacional de Natación) prohibió el uso de estos bañadores.¹⁵

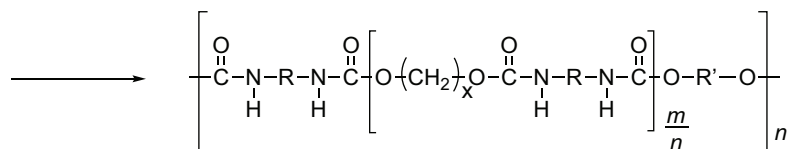
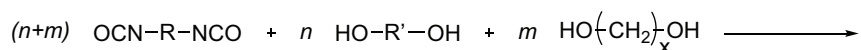
Este trabajo de tesis doctoral está dirigido únicamente al desarrollo de adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos, por lo que el resto del Capítulo I se centrará dichos poliuretanos termoplásticos.

I.1.2. Reactivos empleados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos

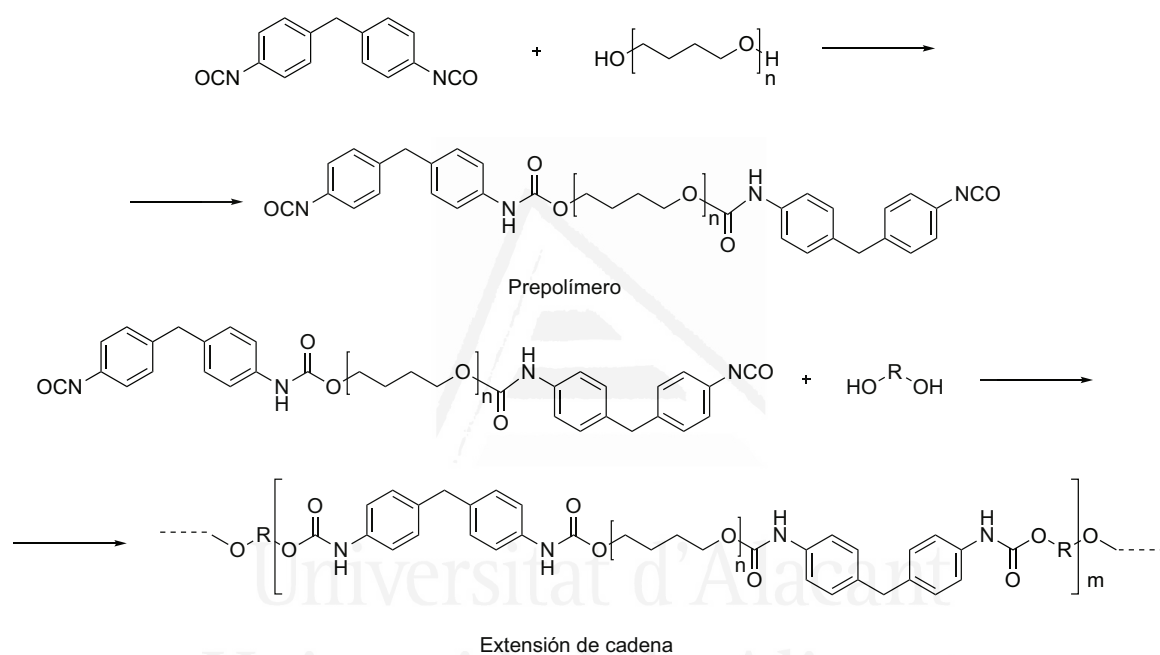
Los poliuretanos termoplásticos se obtienen por reacción de un diisocianato y un polioliol (Esquema I.1a) y pueden presentar características generales de elastómeros flexibles y/o de plásticos rígidos dependiendo del tipo de polioliol empleado en la síntesis.^{16,17} Los métodos más usados para la síntesis de poliuretanos termoplásticos son “*one shot*” en el que todos los reactivos se mezclan juntos en las proporciones adecuadas, y el “*método del prepolímero*” que consiste en dos etapas consecutivas; la primera etapa consiste en la formación del prepolímero por reacción del diisocianato y el polioliol seguido de una segunda etapa de extensión de cadena en la que se añade un diol de cadena corta (Esquema I.1b).

Generalmente, para la síntesis de poliuretanos termoplásticos se emplean relaciones NCO/OH cercanas a la unidad. Cuando se usa una relación $NCO/OH < 0.96$ se obtienen polímeros con bajo peso molecular, mientras que si se emplea una relación $NCO/OH > 1.1$ se obtienen estructuras entrecruzadas y aumenta la probabilidad de que ocurran reacciones secundarias no deseadas.

(a)



(b)



Esquema I.1. (a) Esquema general para la síntesis de poliuretanos termoplásticos, (b) Ejemplo de la síntesis de poliuretano termoplástico por el método del prepolímero.

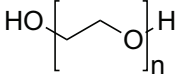
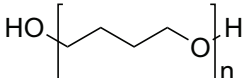
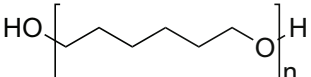
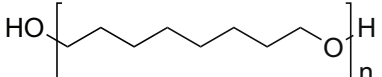
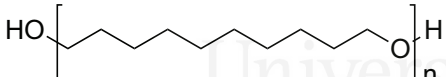
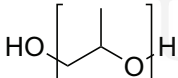
1.1.2.1. Polioles

Un poliol es un alcohol polihidroxiado de fórmula química general $C_nH_{2n+2}O_n$ de peso molecular entre 500 y 8000 g/mol. La cadena hidrocarbonada le confiere propiedades flexibles. Suelen ser líquidos viscosos o sólidos.

Generalmente, los polioles empleados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos pueden clasificarse como poliéteres, poliésteres y policarbonato dioles.¹⁸ Los polioles más usados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos son óxido de polietileno (PEO), poliadipato de etilenglicol (PEAD), óxido de politetrametileno (PTMO) o politetrahidrofurano, óxido de polihexametileno (PHMO), óxido de polidecametileno

(PDMO), poly(ϵ -caprolactona) (PCL) y policarbonato de 1,6-hexanodiol (PCD).¹⁹ La Tabla I.1 muestra algunos de los polioéteres dioles más usados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos.

Tabla I.1. Poliéter dioles usados habitualmente en la síntesis de TPUs y sus propiedades (peso molecular, M_w , temperatura de fusión, T_m y temperatura de transición vítrea, T_g).¹⁹

Nombre y estructura química	M_w (g/mol)	T_m (°C)	T_g (°C)
 Óxido de polietileno (PEO) Polietilenglicol (PEG)	987, 2000, 4600, 8000	38	-72
 Óxido de politetrametileno (PTMO) Politetrahidrofurano (PTHF) Politetrametilenglicol (PTMG)	1014, 2000	23	-96
 Óxido de polihexametileno (PHMO)	980, 433-1180	42, 30-47	-35
 Óxido de polioctametileno (POMO)	947	67	48
 Óxido de polidecametileno (PDMO)	875	70	-25
 Óxido de polipropileno (PPO) Polipropilenglicol (PPG)	2000	--	-70

Los puntos de fusión de los polioles suelen ser bajos y aumentan al aumentar la longitud de la cadena alifática del polioliol, mientras que las temperaturas de transición vítrea de los polioles son más bajas que la temperatura ambiente en el rango de temperaturas (entre -96 °C y -24 °C).

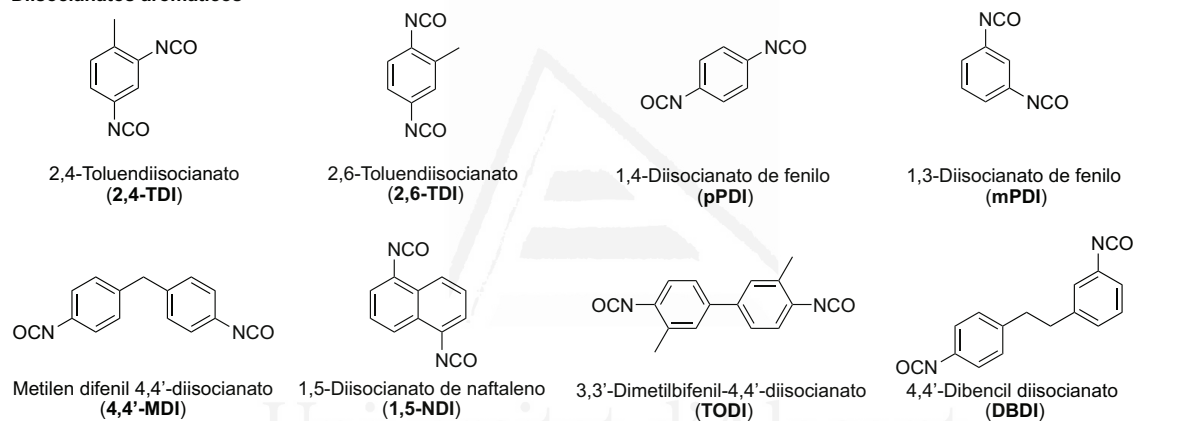
Los poliuretanos sintetizados usando poliéster polioles presentan buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica y química y baja inflamabilidad, aunque son susceptibles a degradarse en condiciones hidrotérmicas si se compara con los poliuretanos obtenidos usando poliéter polioliol o policarbonatos dioles.²⁰ Generalmente, se prefiere el

empleo de poliéter dioles para la síntesis de TPUs por su bajo y su fácil manejo por presentar una menor viscosidad.

1.1.2.2. Diisocyanatos

En la síntesis de TPUs se utilizan diisocyanatos que contienen dos grupos $-N=C=O$ en su estructura química. Estos diisocyanatos pueden ser aromáticos o alifáticos con pesos moleculares menores a 200 g/mol (Figura I.1). Su estructura química influye directamente en la estructura de los segmentos duros o rígidos, que pueden presentar cristalinidad o ser amorfos, además de poder formar enlaces de hidrogeno intermoleculares. Todo ello, influye directamente en las propiedades finales del TPU.²¹

Diisocyanatos aromáticos



Diisocyanatos alifáticos

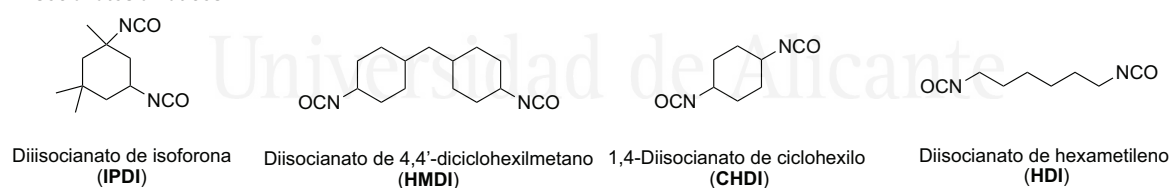


Figura I.1. Diisocyanatos usados en la síntesis de TPUs.

Los diisocyanatos simétricos como pPDI, HDI o CHDI dan lugar a TPUs con una mayor separación de fases entre segmentos rígidos y segmentos flexibles, y presentan mayor cristalinidad que los TPUs sintetizados a partir de diisocyanatos asimétricos como TDI o HMDI.

Los diisocyanatos aromáticos TDI y MDI son los más usados en la síntesis de TPUs por su menor coste, y porque confieren al TPU buenas propiedades mecánicas y térmicas, además de presentar una reactividad mayor que la de los diisocyanatos alifáticos.

Sin embargo, presentan la desventaja de amarillear con el tiempo debido a la presencia de anillos aromáticos en su estructura.

El MDI se puede utilizar como MDI polimérico (pMDI) y se obtiene mediante fosgenación de poliamidas obtenidas a partir de condensación de formol con anilina en medio ácido; o como MDI puro que se obtiene por fosgenación de diamino fenil metano obtenido a partir de condensación de formaldehído y anilina en presencia de ácido clorhídrico (HCl).²²

1.1.2.3. Extendedores de cadena

Los extendedores de cadena son generalmente dioles (dan lugar a grupos uretano cuando reaccionan con un isocianato) o aminas simétricas (dan lugar a grupos urea tras reaccionar con un isocianato) de bajo peso molecular que reaccionan con los isocianatos libres terminales del prepolimero para alargar la cadena del poliuretano, por lo que forman parte de los segmentos rígidos del poliuretano.

Los extendedores cadena más empleados en la síntesis de TPUs lineales son los dioles alifáticos como 1,2-etanodiol (EDO) o etilenglicol (EG), 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO) y dietilenglicol (DEG). Aunque las diaminas como 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina o etilendiamina pueden ser empleadas como extendedores de cadena no son usadas habitualmente para la síntesis de TPUs ya que el producto obtenido, ureas, descomponen a temperaturas relativamente bajas (Figura 1.2).

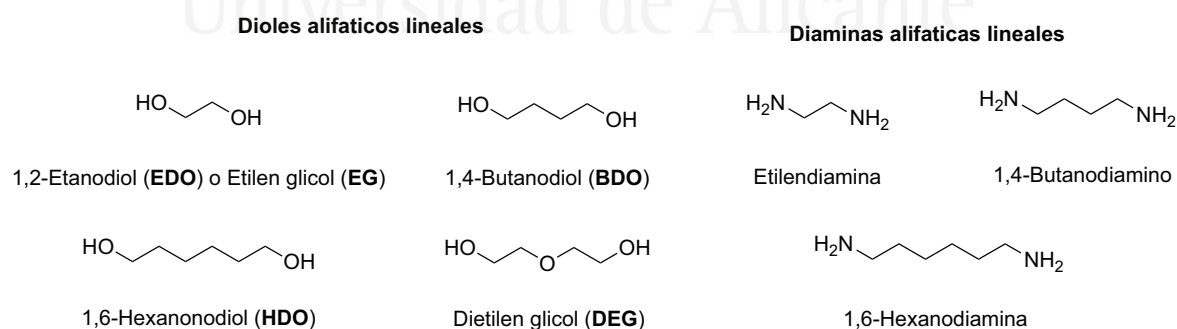


Figura 1.2. Estructura química y nomenclatura de los extendedores de cadena usados habitualmente en la síntesis de TPUs.

1.1.2.4. Catalizadores

Es bien reconocida la importancia de los catalizadores en la química de poliuretanos.²³ Los catalizadores de organoestaño han sido los más usados hasta la fecha. Actúan como ácidos de Lewis con una notable actividad catalítica.²⁴ Aunque su mecanismo de activación aún se cuestiona, datos cinéticos recientes sugieren que el mecanismo propuesto por Bloodwoth y Davies es el más aceptado (discutido en la sección 1.1.3.2 de esta tesis doctoral).²⁵ La eliminación del catalizador es extremadamente difícil, y su coste prohibitivo y problemas de toxicidad, hacen que durante las últimas décadas se centren los esfuerzos hacia el desarrollo de catalizadores no organometálicos.

Además de los catalizadores de estaño, durante muchos años se han utilizado aminas terciarias sobretudo en la síntesis de espumas de poliuretano. Más recientemente, como consecuencia del creciente interés por la organocatálisis, también hay evidencias del uso de catalizadores tales como bases orgánicas,²⁶ carbenos *N*-heterocíclicos,²⁷ amidas/guanidinas o ácidos orgánicos,²⁸ o compuestos organolatentes²⁹ que catalizan de manera efectiva la formación de uretanos y ureas para la síntesis de poliuretanos.

La Figura I.3 muestra una clasificación general de catalizadores usados en la síntesis de poliuretanos que diferencia entre activadores nucleofílicos (bases orgánicas), activadores electrofílicos (ácidos orgánicos) y catalizadores organometálicos. Cabe señalar que las bases orgánicas pueden comportarse como bases de Lewis o Brønsted o como catalizadores bi-funcionales, mientras que los ácidos orgánicos pueden comportarse como ácidos de Brønsted fuertes o como catalizadores bi-funcionales.

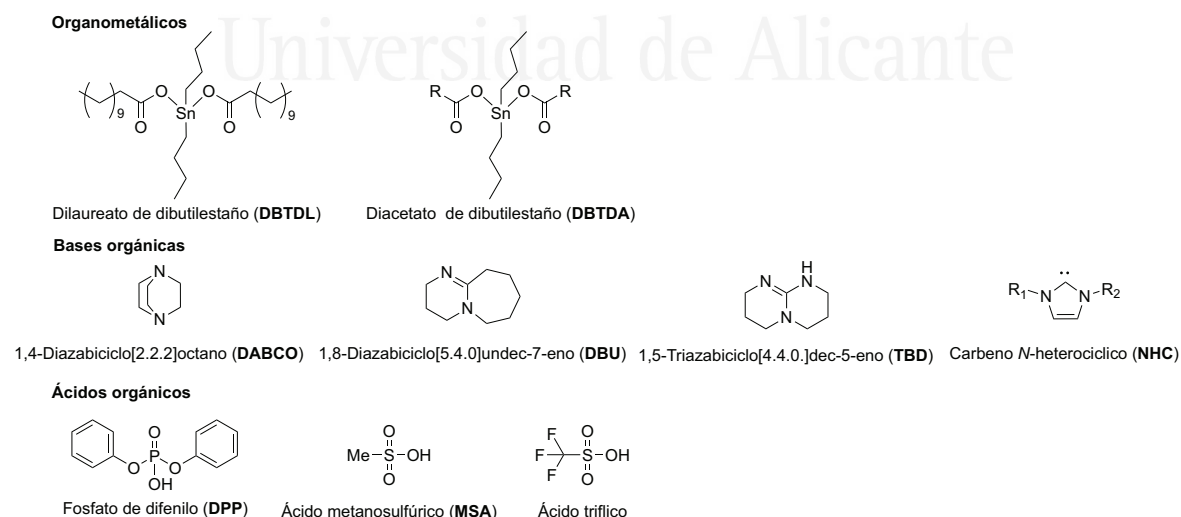
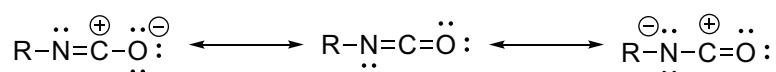


Figura I.3. Algunos ejemplos de catalizadores usados en la síntesis de poliuretanos.

I.1.3. Química de poliuretanos termoplásticos

I.1.3.1. Reactividad del grupo isocianato

El grupo isocianato tiene estructura lineal con dos dobles enlaces acumulados N=C y C=O. Al igual que en otros heterocomulenos, su reactividad se basa en la polaridad inducida por la elevada electronegatividad de los átomos de nitrógeno y oxígeno, que deslocalizan la densidad de carga negativa hacia los átomos de nitrógeno y oxígeno (Esquema I.2).



Esquema I.2. Esquema de las estructuras resonantes del grupo isocianato.

A pesar de que diversos autores han estudiado la distribución de densidad de electrones, así como la geometría del grupo isocianato, todavía sigue siendo desconocida. Caraculacu³⁰ revisó los principales resultados en el campo de cálculos teóricos y encontró un único punto en el que los autores se ponían de acuerdo, el átomo de carbono es el que posee la densidad electrónica mínima. Las magnitudes de carga, los ángulos y distancias de enlace difieren de un autor a otro. Estas consideraciones tienen importantes consecuencias en la comprensión de la reactividad del grupo isocianato y en el mecanismo de formación de enlaces uretano y/o urea.

En términos generales, sin tener en cuenta factores estéricos, cualquier grupo electron-atrayente unido al grupo R del -NCO aumenta la carga positiva del átomo de carbono aumentando la reactividad del grupo isocianato,²³ estableciéndose el siguiente orden de reactividad: ClSO₂NCO > RSO₂NCO (R = alquilo, arilo) > O=P(NCO)₃ > aril-NCO (*p*-NO₂C₆H₄- > *p*-ClC₆H₄- > *p*-CH₃C₆H₄-*p*-CH₃OC₆H₄-) > alquil-NCO.

Debido a la elevada reactividad del grupo isocianato la presencia de reacciones secundarias tienen un impacto considerable sobre el polímero final. Dependiendo de la estructura química del isocianato usado, la temperatura de la síntesis, el tipo de catalizador y el uso de disolventes, estas reacciones secundarias pueden producirse a velocidades considerables para tener cierta influencia en la estructura, morfología y propiedades del TPU.²¹

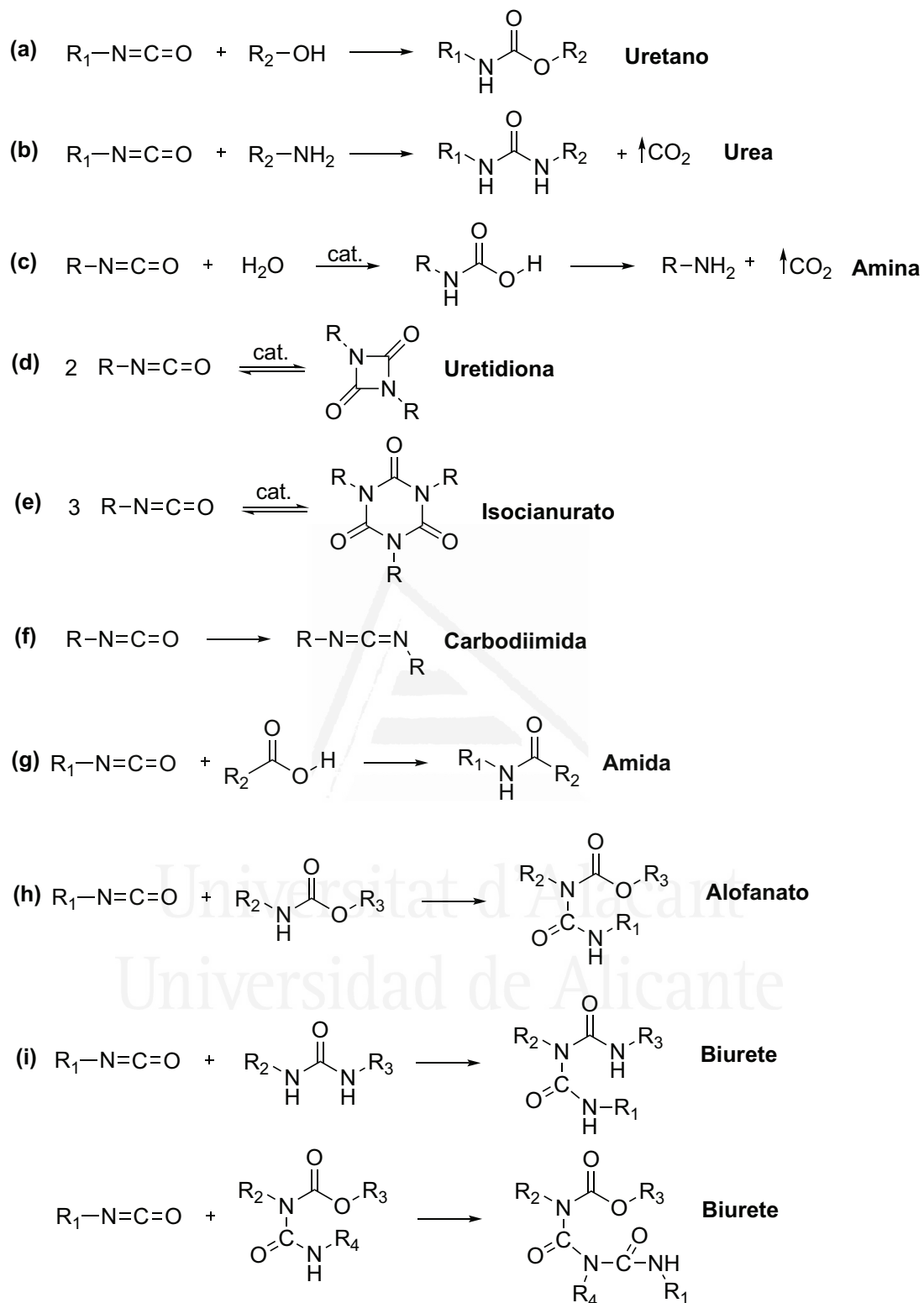
Además, de la reacción del grupo isocianato con alcoholes y aminas para dar lugar a uretanos (Esquema I.3a) y ureas (Esquema I.3b) respectivamente, la hidrólisis de isocianatos bajo condiciones ácidas o básicas genera derivados inestables de ácido

carbámico, que rápidamente descompone a amina primaria y generando grupos urea (Esquema I.3c). En presencia de catalizador y a temperaturas superiores a 100 °C, se pueden formar compuestos cíclicos mediante dimerización de isocianato para dar lugar a uretidiona (Esquema I.3d) y trimerización del grupo isocianato para dar lugar a isocianurato (Esquema I.3e). También, los isocianatos pueden reaccionar consigo mismos para formar carbodiimidias en presencia de catalizador o a temperaturas entre 180-200 °C con tiempos largos de reacción (Esquema I.3f). En presencia de ácidos carboxílicos el grupo isocianato reacciona para dar lugar a anhídridos inestables y amidas (Esquema I.3g). Además, a temperaturas superiores a 110 °C el isocianato puede reaccionar con grupos uretano y ureas generando alofanatos (Esquema I.3h) y biuretes (Esquema I.3i).

La Tabla I.2 muestra las velocidades de reacción entre el grupo isocianato y diferentes compuestos con hidrógenos activos relativas a la reacción entre isocianato y alcohol primario. La reacción entre el isocianato y las aminas es más rápida que la reacción con alcoholes primarios; además, la velocidad de reacción entre isocianato y agua es igual a la de alcoholes primarios.²³

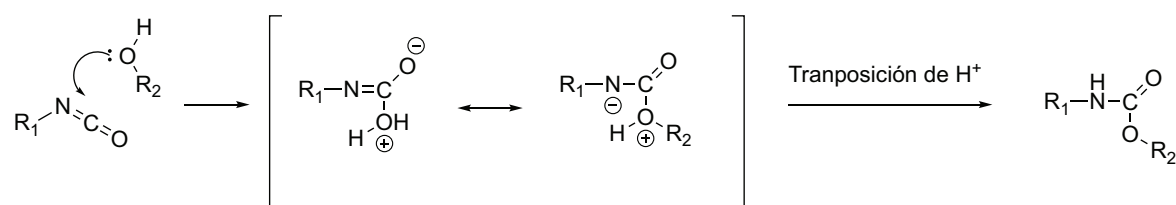
Tabla I.2. Velocidades de reacción relativas del grupo isocianato medidas a 25 °C en ausencia de catalizador.²³

Compuestos con hidrógenos activos	Formula	Velocidad de reacción relativas
Amina alifática primaria	R-NH ₂	1000
Amina alifática secundaria	R ₁ R ₂ -NH	200-500
Amina aromática primaria	Ar-NH ₂	2-3
Alcohol primario	R-CH ₂ -OH	1
Agua	H-OH	1
Ácido carboxílico	R-COOH	0.4
Alcohol secundario	R ₁ R ₂ -CH-OH	0.3
Urea	R-NH-CO-NH-R	0.175
Alcohol terciario	R ₁ R ₂ R ₃ -C-OH	0.005
Alcohol aromático	Ar-OH	0.001-0.005
Uretano	R-NH-COO-R	0.001

Esquema I.3. Reacciones comunes del grupo isocianato.²³

I.1.3.2. Mecanismo general de reacción

En general, la mayoría de los poliuretanos se sintetizan mediante reacción de poliadición de isocianato a alcoholes. En ausencia de catalizador, el nucleófilo ($-\text{OH}$) ataca al átomo de carbono electrofílico del isocianato seguido de la transposición del protón del alcohol al átomo de nitrógeno que forma el enlace uretano (Esquema I.4).³¹

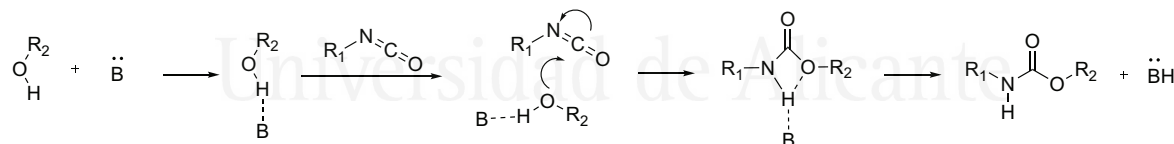


Esquema I.4. Mecanismo general de reacción entre grupo el grupo isocianato y un alcohol para formar un grupo uretano, en ausencia de catalizador.

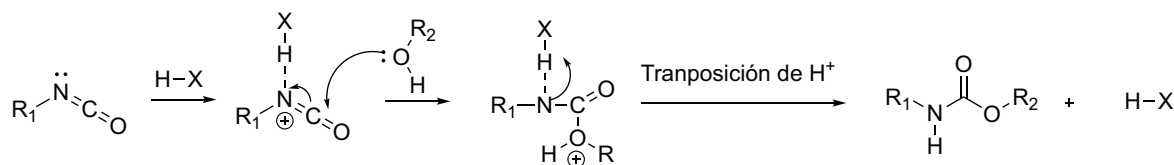
Sin embargo, para sintetizar poliuretanos de mayor peso molecular es necesario el uso de algún catalizador. El catalizador utilizado en la síntesis de poliuretanos puede actuar de dos formas:

- i. Mediante activación nucleofílica del alcohol (Esquema I.5a)
- ii. Mediante activación electrofílica del isocianato (Esquema I.5b)

(a)

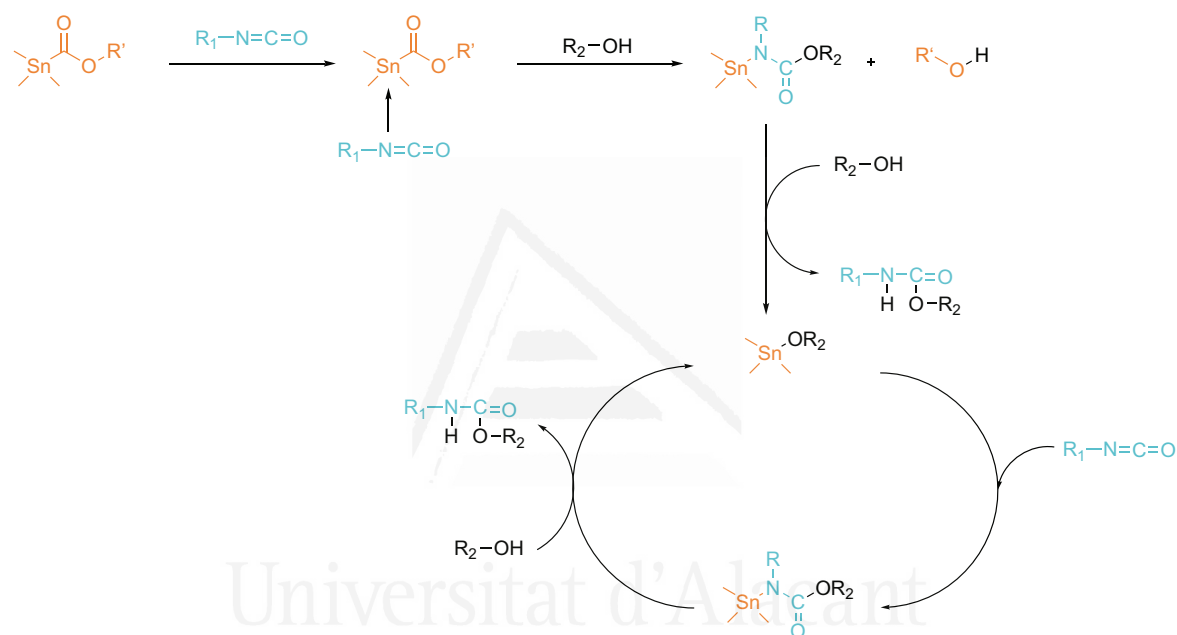


(b)



Esquema I.5. (a) Mecanismo general de reacción entre el grupo isocianato y un alcohol para formar un grupo uretano mediante activación nucleofílica del alcohol o (b) mediante activación electrofílica del isocianato.

Como ya se ha comentado en el apartado de catalizadores para la síntesis de poliuretanos de este capítulo de la tesis doctoral; los catalizadores de estaño son los más empleados en la actualidad, siendo el mecanismo propuesto por Bloodwoth y Davies el más aceptado.²⁵ Este mecanismo propone la coordinación del átomo de nitrógeno del isocianato con el alcóxido de estaño formado por la alcoholisis del compuesto de estaño inicial, seguido de la transferencia del anión alcóxido al isocianato coordinado para proporcionar el *N*-estañiluretano, seguido de alcoholisis para generar el uretano y alcóxido de estaño (Esquema I.6).



Esquema I.6. Mecanismo general de reacción entre el grupo isocianato y un alcohol para formar un grupo uretano, en presencia de catalizador de estaño.

1.1.3.3. Métodos de síntesis de poliuretanos termoplásticos

En general, se usan dos métodos diferentes de síntesis para la preparación de TPUs. En el primer método de síntesis, todos los reactivos, diisocianato, polioliol y extendedor de cadena, se mezclan conjuntamente entre sí en las relaciones estequiométricas deseadas, generalmente en ausencia de disolvente. Este método es conocido como “one shot”. Aunque el método preferido para la síntesis de TPUs es “método del prepolímero” que consta de dos etapas consecutivas; en la primera se forma el prepolímero a partir de la reacción entre el diisocianato y el polioliol, seguido de la segunda etapa de extensión de cadena en la que se adiciona un diol de cadena corta que reacciona con los grupos isocianatos libres del prepolímero.

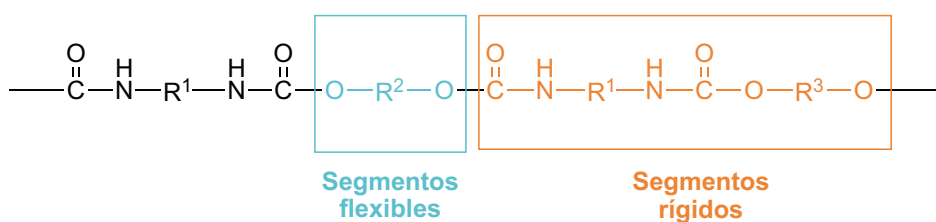
En el método “one-shot”, el TPU obtenido tiene una distribución más o menos aleatoria de los segmentos flexibles y rígidos en el esqueleto macromolecular. Uno de los problemas clave de este método es la mayor probabilidad de obtener enlaces de “diuretano terminados en polioli”, es decir, grupos de polioli-diisocianato-polioli, donde una pequeña cantidad de moléculas de diisocianato puede incorporarse en el segmento flexibles. Por otro lado, la etapa de extensión de la cadena empleada en el método del prepolímero conduce a la formación de macromoléculas con estructuras de segmentos rígidos razonablemente bien definidas. Los segmentos rígidos también se distribuyen de manera bastante homogénea a lo largo del polímero. Para obtener poliuretanos de alto peso molecular, es crítico usar una cantidad estequiométrica de extensor de cadena en el segundo paso. Para ello, es necesario determinar el contenido de isocianato de la mezcla de prepolímero por titulación. Como ya se mencionó anteriormente, además del método de síntesis, las condiciones de reacción, especialmente la temperatura de reacción, el tipo y la cantidad de catalizador y el solvente de reacción empleado (si se usa) también tienen efectos muy críticos sobre la estructura, peso molecular, topología y morfología de los poliuretanos obtenidos.

I.1.4. Morfología y propiedades de poliuretanos termoplásticos

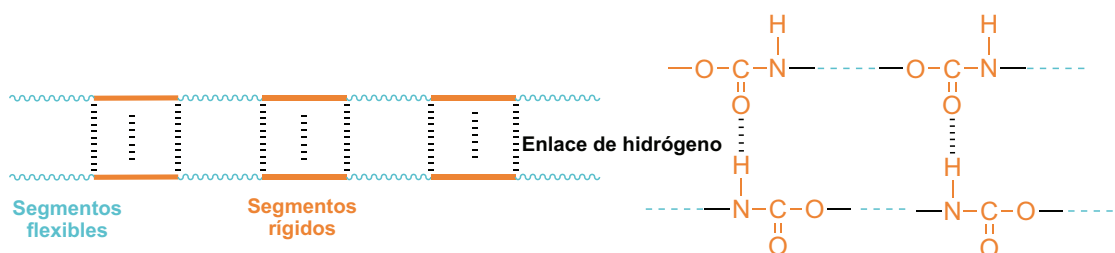
I.1.4.1. Morfología de poliuretanos termoplásticos

Los poliuretanos termoplásticos se caracterizan por tener una estructura segmentada. Son considerados como copolímeros en bloque con estructura $-(AB)_n-$ donde A son los segmentos rígidos y B son los segmentos flexibles (Figura I.4a). Los segmentos flexibles están formados por el polioli de alto peso molecular, con temperatura de transición vítrea muy inferior a temperatura ambiente, son de naturaleza apolar, y poseen bajos parámetros de solubilidad y confieren flexibilidad al TPU. Los segmentos rígidos están formados por el diisocianato y el extendedor de cadena, su temperatura de transición vítrea se encuentra a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, son de naturaleza polar, sus parámetros de solubilidad son altos, y determina las propiedades mecánicas del TPU.^{32, 33} Debido a la incompatibilidad termodinámica entre los segmentos rígidos y flexibles, los segmentos rígidos tiende a asociarse mediante enlaces de hidrogeno con cadenas vecinas (Figura I.4b), mientras que el segmento flexible se enmaraña entre si, dando lugar a una estructura de dominios de segmentos flexibles y dominios de segmentos rígidos (Figura I.4c).

(a)



(b)



(c)

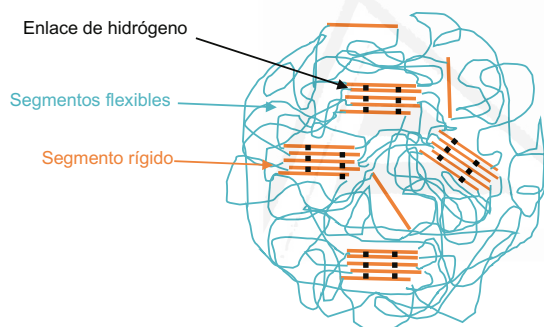


Figura I.4. (a) Estructura segmentada de TPU, (b) formación de enlaces de hidrógeno entre segmentos rígidos de cadenas de poliuretano adyacentes, y (c) esquema de la estructura tridimensional segmentada de dominios de segmentos flexibles y dominios de segmentos rígidos.

El enlace de hidrógeno se da entre el grupo carbonilo del uretano (o de la urea) de los segmentos rígidos de una cadena de poliuretano con los hidrógenos activos del grupo $-NH$ del uretano (o de la urea) de los segmentos rígidos de la cadena de poliuretano adyacente. Es importante tener en cuenta que existen diferencias importantes entre las interacciones de los grupos uretanos y ureas que se obtienen mediante reacción de grupos hidroxilo ($-OH$) o aminas ($-NH_2$) con el grupo isocianato ($-NCO$). En primer lugar, las aminas tienen un mayor carácter nucleófilo que los hidroxilos, por lo que la formación de urea tiene lugar de forma instantánea a temperatura ambiente.

Sin lugar a dudas, la mayor diferencia entre los grupos uretano y urea es su capacidad de formar enlaces de hidrógeno.^{34, 35} Mientras que los grupos uretano pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares “monodentados” con energía de enlace 46.5 kJ/mol, los grupos urea pueden formar enlaces de hidrógeno “bidentados” mucho más fuertes entre sí, con energías de enlace 58.5 kJ/mol (Figura I.5).³⁴ Además, las polaridades de los grupos urea y uretano son diferentes, influyendo en su parámetro de solubilidad que juega un papel importante en la separación de fases. Otros parámetros críticos, con respecto a los segmentos rígidos de uretano y urea, que tienen una fuerte influencia en la morfología de la separación de fases y las propiedades de los TPU son: (i) la simetría del diisocianato usado,³⁵⁻⁴¹ (ii) el contenido de segmentos rígidos,^{42, 43} (iii) la longitud de cadena promedio de los segmentos rígidos,^{39, 44-46} y (iv) el tipo y la estructura del extensor de cadena utilizado.^{40, 42, 47-49}

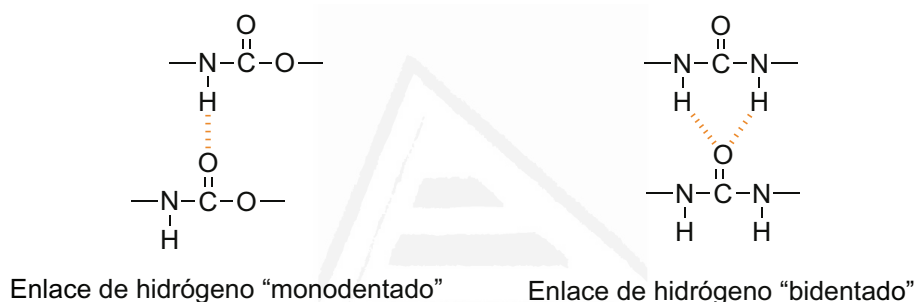


Figura I.5. Esquema de formación de enlaces de hidrógeno entre segmentos rígidos de cadenas adyacentes entre grupos uretano y ureas respectivamente.

La estructura química del segmento flexible y la relación segmento rígido/segmento flexible también tienen una gran influencia en la separación de fases. El uso de polímeros alifáticos, poliésteres y policarbonatos como segmentos flexibles da lugar a interacciones competitivas de enlaces de hidrógeno razonablemente fuertes entre los segmentos rígidos y flexibles, que tienden a reducir la separación de fases (Figura I.6).

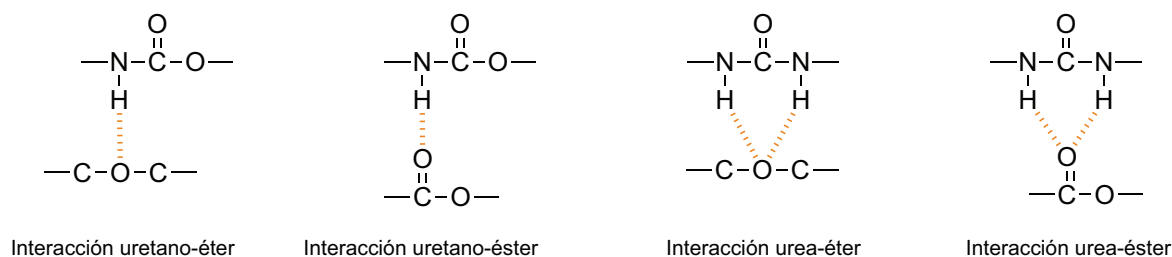


Figura I.6. Esquema de formación de enlaces de hidrógeno entre segmentos rígidos y segmentos flexibles.

En la estructura tridimensional de dominios de segmentos flexibles y dominios segmentos rígidos, la inclusión de segmentos flexibles dentro de los dominios de los segmentos rígidos y viceversa, produce una mayor o menor miscibilidad entre ambos dominios (Figura I.7). Este hecho produce un aumento de la temperatura de transición vítrea de los segmentos flexibles, y una disminución de la temperatura de transición vítrea de los segmentos rígidos. Por el contrario, una separación de fases importante se evidencia por valores más bajos de la temperatura de transición vítrea segmentos flexibles.

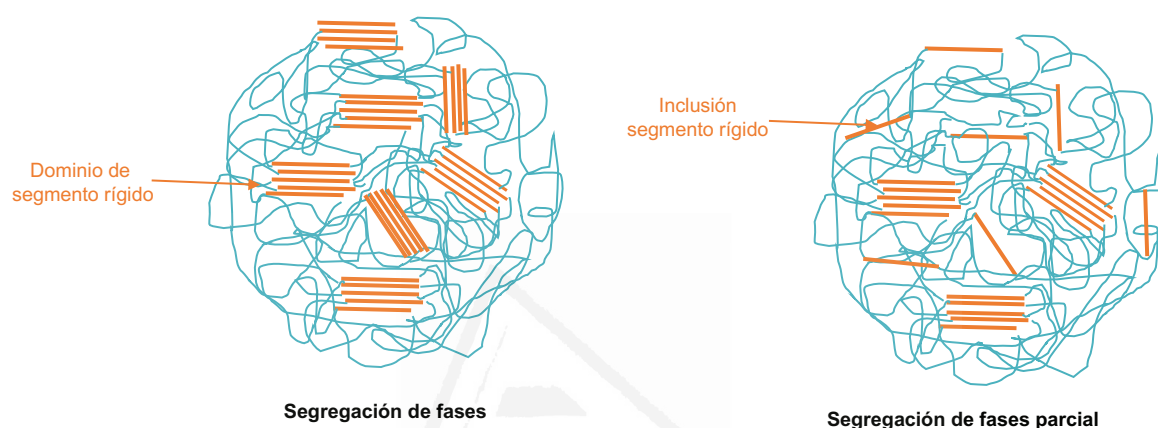


Figura I.7. Esquema tridimensional de dominios de segmentos flexibles y dominios de segmentos rígidos en una estructura **(a)** con segregación de fases y **(b)** una estructura con miscibilidad de fases.

1.1.4.2. Relación estructura propiedades de poliuretanos termoplásticos

Como se ha comentado en el apartado anterior de esta tesis doctoral, las propiedades finales del TPU dependen de la estructura y/o morfología, que a su vez están influenciada por su composición química, longitud de las cadenas y distribución de segmentos rígidos y segmentos flexible que determinan el grado de interacción mediante enlaces de hidrogeno entre ambos segmentos. Por ello, la adecuada selección de segmentos rígidos y segmentos flexibles es necesaria para obtener las propiedades y morfología deseadas en los TPUs.²¹

1.1.4.2.1. Efecto de los segmentos rígidos en las propiedades del TPU

Diversos autores han estudiado el efecto de la simetría del diisocianato empleado en las propiedades del TPU.^{35-41, 50} De estos estudios se concluye que, los TPUs basados en diisocianatos simétricos (aromáticos y alifáticos) y segmentos rígidos con grupos urea

muestran mayor separación de fases y mayor cristalinidad, y por tanto mejores propiedades mecánicas. La Tabla I.3 muestra algunos resultados de ensayos de tensión-deformación de TPUs que evidencian el efecto de la simetría del diisocianato empleado en las propiedades mecánicas.³⁸ Todas las poliureas y solo los poliuretanos basados en diisocianatos simétricos (pPDI, CHDI y HDI) mostraron una buena integridad mecánica y propiedades elastoméricas, con módulo de Young mucho mayores. Por otro lado, los poliuretanos basados en diisocianatos asimétricos (MDI, HMDI y mPDI) solo formaron películas con pegajosidad a temperatura ambiente y no mostraron ninguna resistencia mecánica.

Tabla I.3. Algunas propiedades mecánicas de poliuretanos y poliureas obtenidas por reacción estequiométrica con PTMO de peso molecular 1000 y varios diisocianatos.³⁸

Polímero	Segmentos rígidos (% en peso)	Módulo de Yong (MPa)	Resistencia a la rotura (MPa)	Elongación a rotura (%)
pPDI-Uretano	14.1	30.0	14.1	950
pPDI-Urea	12.7	75.6	19.5	540
CHDI-Uretano	14.2	60.0	23.0	1150
CHDI-Urea	13.1	130.0	30.0	980
HDI-Uretano	14.7	45.0	22.8	1350
HDI-Urea	13.2	120.0	24.7	760
MPDI-Urea	12.7	63.1	5.40	700
MDI-Urea	18.5	45.5	16.90	670
MDI-Urea	19.3	6.60	19.60	925

Meijer y colaboradores estudiaron el efecto del contenido en segmentos rígidos en la morfología y propiedades de TPUs preparados a partir de 1,4-diisocianato de butametileno (BDI) con PTMO terminado con grupos amina de diferente peso molecular (350, 1100, 2500 y 5200 g/mol).⁴⁶ Los TPU con segmentos rígidos formados por 1 y 2 unidades de urea mostraron mayor solubilidad y temperaturas de fusión más bajas, mientras que los TPU con segmentos rígidos formados por 3 y 4 unidades de urea formaban geles no solubles.

También se ha estudiado la influencia de la estructura química del extendedor de cadena en la morfología y propiedades de los TPUs. Prisacari y colaboradores prepararon poliuretanos utilizando DBDI como diisocianato, poliadipato de peso molecular 2000 g/mol como polioliol, y como extendedores de cadena utilizaron etilenglicol (EG), 1,3-propilenglicol (PG), 1,4-butanodiol (BDO), 1,5-pentanodiol (PDO) y 1,6-hexanodiol (HDO) manteniendo constante el contenido de segmentos rígidos en 32%.⁴⁸ Observaron que los poliuretanos preparados con extensores de cadena con número par de grupos de metileno mostraron

mejores propiedades mecánicas en comparación con los que tienen un número impar de unidades de metileno, puesto que presentan mejor empaquetamiento en los segmentos rígidos de uretano cuando se usan extensores de cadena con un número par de grupos de metileno.

I.1.4.2.2. Efecto de los segmentos flexibles en las propiedades del TPU

Los segmentos flexibles, que generalmente tienen temperaturas de transición vítrea (T_g) en el rango de -120 a -50 °C proporcionan flexibilidad, tenacidad y elasticidad a baja temperatura a los TPUs segmentados. Existe una amplia selección de polioles que se pueden usar como segmentos flexibles para la síntesis de TPUs, algunos de los cuales ya se mencionaron anteriormente en este capítulo de la tesis doctoral. Es importante tener en cuenta, que los valores de T_g medidos de los segmentos flexibles en los TPU pueden ser algo diferentes a los de los polioles puros, ya que se ve influenciado por el grado de la separación de fase (o la mezcla de fases) en el TPU segmentado. También es un hecho bien conocido, que cuando los segmentos flexibles están unidos químicamente a segmentos rígidos en cada extremo, su movilidad es restringida, lo que tiende a elevar claramente el valor de T_g , particularmente para polioles de bajo peso molecular.

Yilgör y colaboradores han estudiado en profundidad la influencia de los segmentos flexibles como PTMO,^{36, 46, 51-53} polidimetilsiloxano (PDMS),^{42, 43, 47, 54} poli(etileno-butileno) (PEB),⁵⁵ poliisobutileno (PIB),⁵⁶ óxido de polipropileno (PPO) y sus mezclas^{44, 57, 58} en la morfología y propiedades de poliuretanos y poliureas segmentados. Los segmentos flexibles con muy baja polaridad (PDMS, PEB y PIB) no interactúan con los segmentos rígidos de uretano o urea mediante enlaces de hidrogeno o interacciones dipolo-dipolo, por lo que muestran una excelente separación de fases incluso con contenido en segmentos rígidos inferiores al 10% en peso.

La mayoría de los TPU descritos en la literatura se han sintetizado utilizando poliéter o poliéster alifáticos con pesos moleculares promedio entre el rango de 1000-3000 g/mol, y particularmente los de peso molecular de 2000 g/mol. Esto es debido en parte a que los poliéteres y poliésteres alifáticos simétricos de alto peso molecular son cristalinos con puntos de fusión por encima del ambiente, generalmente en el rango de 40 a 60 °C.⁵⁹ Como resultado, el uso de segmentos flexibles o blandos de menor peso molecular evita la cristalización de los segmentos blandos de poliéter o poliéster y proporcionar una mayor elasticidad al TPU. Sin embargo, vale la pena señalar que, si bien estos segmentos flexibles de bajo peso molecular no cristalizan a temperatura ambiente cuando la estructura

no está orientado, pueden mostrar cristalización inducida por tensión, lo que fortalece el material cuando se estira.⁶⁰⁻⁶²

Los TPUs segmentados preparados con oligómeros de segmentos flexibles de peso molecular mayor muestran una mayor separación de fases debido a una menor entropía, así como menos puntos de unión por molécula de un peso molecular dado. También suelen presentar buenas propiedades de tracción, en comparación con los TPUs preparados con oligómeros de bajo peso molecular.^{57, 63-67} Este comportamiento se atribuye en parte a la polidispersidad de los pesos moleculares de los oligómeros empleados en la síntesis de TPUs.

Los oligómeros de poliéter alifáticos convencionales (PTMO, PEO, PPO) se preparan mediante la polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos.⁵⁹ Del mismo modo, la policaprolactona también se produce por la polimerización de apertura del anillo de ϵ -caprolactona.⁵⁹ Otros oligómeros alifáticos de poliéster y policarbonato se preparan mediante reacciones de condensación de crecimiento gradual, mientras que los oligómeros de PDMS terminados de forma organofuncional se producen mediante reacciones de equilibrio catalizadas por ácido o base.⁵⁹ En estas reacciones, la polidispersidad de los oligómeros producidos representa típicamente la distribución más probable con valores (M_w/M_n) cercanos a 2, y contienen cantidades apreciables de oligómeros de bajo y alto peso molecular. La presencia de oligómeros de bajo peso molecular generalmente conduce a una mayor mezcla de microfase en los poliuretanos segmentados.

I.2. ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

I.2.1. Introducción

Según la definición del *Pressure Sensitive Tape Council*,⁶⁸ un adhesivo sensible a la presión (PSA) es aquél que presenta pegajosidad permanente, capaz de adherirse a diferentes sustratos únicamente ejerciendo una ligera presión (1-10 Pa) con los dedos durante unos segundos (1-5 s), sin necesidad de activación (calor, disolvente o agua). Además, debe ser capaz de mantener la unión al sustrato el tiempo requerido según la aplicación final, y una vez realizada la separación de la unión adhesivo/sustrato no debe dejar residuos ni producir daños sobre la superficie del sustrato. Para ello, un adhesivo sensible a la presión debe poseer una serie de propiedades especiales que le permitan tener alta movilidad y fluidez para asegurar un buen contacto durante la unión, alta fuerza

cohesiva intermolecular y cierta elasticidad para asegurar una separación de la unión adecuada.

Es inconcebible la vida cotidiana sin el uso de adhesivos sensibles a la presión. Los PSAs son ampliamente utilizados en diversas áreas de la industria y de la medicina. Habitualmente se encuentran como películas de protección para distintas superficies, como componentes de cintas adhesivas, etiquetas, cuadernos, etc. Además, sirven como films adhesivos de contacto con la piel en apósitos para heridas, parches transdérmicos y una gran variedad de otros productos de aplicación médica.

Los PSAs pueden diseñarse para uniones de tipo permanente o temporal. La gran mayoría del PSAs existentes son polímeros hidrófobicos de caucho inmiscibles con moléculas polares que contienen grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno o de tipo iónico. Las nuevas tendencias para el desarrollo de formulaciones de PSAs se centran en crear estructuras poliméricas adhesivas capaces de formar enlaces de hidrogeno o uniones iónicas con una mayor utilidad práctica en la industria y medicina actual. Estos productos adhesivos poseen propiedades físicas y químicas inusuales no encontradas en los polímeros convencionales.⁶⁹ Estos nuevos materiales han generado un interés considerable en campos científicos y de ingeniería, y están encontrando aplicaciones prácticas innovadoras como son PSAs con capacidad de absorción de agua que poseen una hidrofilia controlable, con alta compatibilidad con numerosos fármacos,⁷⁰ sustancias electroconductoras,⁷¹ termoadhesivos "inteligentes" inspirados en la naturaleza que actúan en medio acuoso,⁷² parches transdérmicos para la liberación controlada de fármacos, tiras de blanqueamiento de dientes con adhesión adaptada a tejidos dentales y baja adhesión a la mucosas de la cavidad oral, y muchos otros productos avanzados para aplicaciones médicas, cosméticas e industriales.⁷³

1.2.2. Composición y estructura química de un adhesivo sensible a la presión

Los PSAs están compuestos por un material elastomérico como son el caucho natural o caucho sintético (estireno-butadieno, butilo), silicona, nitrilo y caucho-acrílico. El material elastomérico proporciona flexibilidad, buena adherencia y la resistencia de unión deseada cuando se combina con adhesivos, pigmentos, plastificantes, ceras y aceites compatibles con él. El caucho natural representa el 45% de las materias primas elastoméricas siendo actualmente el polímero más utilizado en la fabricación de productos

PSAs; los copolímeros en bloque y los acrílicos a base de agua representan el 40%, y la parte restante está cubierta principalmente por acrílicos en base solvente.⁷⁴

Desde un punto de vista químico, los PSA clásicos son elastómeros que exhiben propiedades viscoelásticas debido a su baja T_g (entre -60 y -40 °C) y su módulo elástico. Su base macromolecular se basa en polímeros de cadena larga, con cierto grado de ramificación, con o sin reticulación. El equilibrio entre las propiedades plásticas y elastoméricas se rige por la naturaleza y estructura del polímero, y por su peso molecular. En los PSAs de caucho, la estructura y el ajuste del peso molecular se producen mediante reticulación o destrucción mecánica/química de la red (por ejemplo, tackificación, plastificación etc...). Los PSAs acrílicos pueden diseñarse para lograr las características químicas requeridas para obtener las propiedades adhesivas deseadas. Krecenski, Johnson y Temin llevaron a cabo un estudio detallado de la interdependencia entre la base química y la estructura física de los PSA.⁷⁵

Los adhesivos sensibles a la presión son materiales amorfos y viscoelásticos. Por otro lado, una estructura química especial y la temperatura de transición vítrea son parámetros importantes para obtener las propiedades viscoelásticas requeridas en los PSAs. Dado que la viscosidad, el módulo y la temperatura de transición vítrea dependen de la composición química, los cambios en la composición y/o en las características macromoleculares de los elastómeros base pueden influir en el comportamiento reológico de los PSA.

Los primeros PSA eran formulaciones de caucho natural y material resinoso en base solvente.⁷⁵ Estos PSAs de resina de caucho (RR) siguen utilizándose en la actualidad. Con respecto a su base química y tecnología de aplicación, los PSA pueden clasificarse en sistemas dispersos y/o 100% sólidos. Los sistemas dispersos pueden incluir soluciones y emulsiones; 100% sólidos cubren adhesivos termofusibles y materiales curados por radiación (oligómeros y prepolímeros). Las soluciones más importantes son los sistemas basados en solventes como adhesivos de caucho/resina, acrílicos (termoplásticos y reticulados) y siliconas. Los PSA termofusibles (en inglés Hot-Melt PSA siglas HMPSA) son principalmente copolímeros de bloque (esencialmente estireno-dieno) y acrílicos. Los materiales curados por radiación (haz de electrones y UV) pueden ser acrílico o caucho. Finalmente, las emulsiones (adhesivos en base de agua) comprenden adhesivos acrílicos, látex de caucho natural y sintético, y dispersiones de etileno y acetato de vinilo. Los polímeros esencialmente homogéneos basados principalmente en ésteres de acrilato, se introdujo a mediados de la década de 1950, y posteriormente se refinaron y su utilidad se extendió como resultado de una extensa investigación y desarrollo sobre nuevas materias

primas y métodos de reticulación, estando ambos disponibles actualmente en forma de base acuosa y 100% de sólidos, así como en base disolvente orgánico. Sin embargo, las deficiencias persisten, especialmente en productos destinados a etiquetas publicitarias etc... permitió el desarrollo de PSAs con buenas características de envejecimiento, con una adhesión específica más amplia, mayor cohesión y resistencia al calor, productos reposicionables con buena compatibilidad con sustratos especiales como poli(cloruro de vinilo) flexible (PVC) etc... Algunos enfoques de composición alternativos han mostrado una mejora considerable, especialmente las siliconas y los PSA de poliuretano, pero estas son demasiado caras para uso general.

1.2.2.1. Adhesivos sensibles a la presión derivados de caucho⁷⁶

El caucho natural (en inglés natural rubber, siglas NR) fue el primer polímero empleado para la fabricación de PSAs. Desde el punto de vista industrial y de mercado, es el polímero más usado por obtenerse de fuentes naturales y la posibilidad de ser modificado mediante la adición de materiales sintéticos.

Los PSAs de caucho suelen contener un elastómero, una resina, plastificantes, cargas, agentes de curado, antioxidantes, disolventes y otros aditivos como pigmentos, biocidas, etc... Se pueden usar varios elastómeros en las formulaciones de PSAs derivados de caucho, pero principalmente se usa caucho natural (NR) y caucho de butilo (siglas en inglés BR). La resina se añade para mejorar la pegajosidad, mojabilidad, la resistencia térmica, la adhesión y la resistencia a la oxidación. La naturaleza química de las resinas es muy variada y su elección dependerá de la compatibilidad con los demás ingredientes de la formulación y de las propiedades finales deseadas. Las resinas más usadas en la formulación de PSAs de caucho son las resinas de colofonia, ésteres de colofonia, terpénicas, cumarona-indeno, hidrocarburos y resinas fenólicas. Los plastificantes se añaden para reducir la dureza, mejorar la adherencia y disminuir el coste del adhesivo. Los plastificantes más usados son aceites parafínicos, ésteres de ftalato y polibutenos. Las cargas sobre todo arcillas, carbonato cálcico y silicatos se emplean para modular la reología, pero disminuyen la adhesión de los PSAs.

Las principales características de los PSAs derivados de caucho son una pegajosidad excelente, muy buena resistencia al agua y a la humedad, baja resistencia al envejecimiento por oxidación (para evitarlo se añaden agentes antioxidantes), baja resistencia a disolventes orgánicos y aceites, coste bajo o moderado, se puede usar para

una amplia gama de sustratos, también en no polares, principalmente plásticos y cauchos y es un buen aislante térmico y eléctrico.

1.2.2.2. Adhesivos sensibles a la presión formulados a partir de copolímeros en bloque⁷⁷

Los PSAs derivados de copolímeros en bloque han experimentado un crecimiento rápido durante los últimos 30 años. Las propiedades únicas de estos adhesivos dependen directamente de la estructura y morfología del copolímero que lo forma. Los copolímeros en bloque más utilizados presentan una estructura tribloque A-B-A, donde A es un bloque de extremo rígido o duro con una temperatura de transición vítrea (T_g) muy por encima de temperatura ambiente y B es un bloque central elástomérico con una T_g muy por debajo de la temperatura ambiente. El tipo de copolímero de bloque más común es el copolímero de bloque estirénico (SBC), el estireno-isopreno-estireno (SIS) y el estireno-butadieno-estireno (SBS). Más recientemente, se han comenzado a usar copolímeros de bloques acrílicos (ABC) que amplían la tecnología de copolímero de bloque a una amplia gama de aplicaciones de PSA. Para los copolímeros en bloque ABC, el bloque A es duro y el bloque B es blando o flexible con parámetros de solubilidad suficientemente diferentes de modo que no son termodinámicamente compatibles entre sí. Como resultado, los PSAs basados en copolímeros en bloque tienen una morfología única separada en microfases, donde los bloques A forman una fase dura incrustada en una fase blanda y continua compuesta de bloques B. La fase de bloque central B proporciona propiedades viscoelásticas y la fase de bloque final A sirve como dominios de reticulación física para proporcionar resistencia cohesiva a temperatura ambiente. El mecanismo de reticulación física es termoreversible. A temperaturas que por encima de la T_g del polímero del bloque final, la estructura ordenada desaparece y el polímero se convierte en una masa fundida viscosa. Debido al peso molecular global más bajo, la viscosidad de la masa fundida es significativamente menor que la de los polímeros gomosos tradicionales como caucho natural (NR), el caucho de butilo (BR) y el caucho de nitrilo. La baja viscosidad del fundido permite procesar adhesivos a base de copolímero de bloque por fusión en caliente sin disolventes. Además de los copolímeros de bloque, los agentes de pegajosidad (las resinas), los plastificantes y los antioxidantes también son ingredientes clave en los PSA termofusibles (HMPSA). Para lograr un mejor rendimiento del PSA, las resinas y los plastificantes deben ser compatibles con la fase de bloque central, como se muestra esquemáticamente en la Figura I.8.

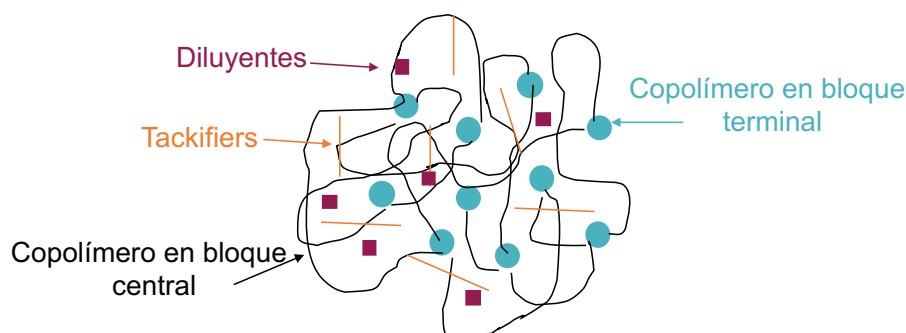
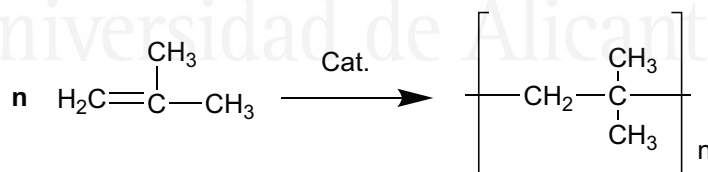


Figura I.8. Esquema de la estructura de microfases en un PSA basado en un copolímero en bloque.

1.2.2.3. Adhesivos sensibles a la presión derivados de poliisobutileno⁷⁸

El poliisobutileno (PIB) se obtiene mediante polimerización catiónica de isobutileno (Esquema I.7). A pesar de tener una estructura lineal, el PIB se conoce como caucho sintético o elastómero, ya que presenta propiedades únicas como baja permeabilidad al aire, humedad y gas, buena estabilidad térmica y a la oxidación, resistencia química y alta adhesión. Su naturaleza amorfa y su baja temperatura de transición vítrea ($-62\text{ }^{\circ}\text{C}$) le confieren alta flexibilidad y pegajosidad permanente. A pesar de que presenta una pegajosidad elevada su adhesión a sustratos polares es insuficiente debido a su baja polaridad, que se solventa con la adición de tackifiers polares como son los ésteres de colofonia.



Esquema I.7. Polimerización catiónica de isobutileno.

El PIB se ha utilizado durante mucho tiempo como componente básico en la composición de adhesivos sensibles a la presión (PSA). Se encuentran disponibles en el mercado varios grados que cubren una amplia gama de pesos moleculares promedio, desde varios miles hasta más de 10^6 g/mol . En comparación con otros elastómeros, los polímeros sintéticos basados en isobutileno ofrecen una serie de ventajas, ya que al ser sintetizados, están libres de aditivos no deseados y debido a su saturación completa son altamente estables a la oxidación. Puesto no son irritantes de la piel, los PIB son utilizados

en medicina (por ejemplo, como cinta adhesiva quirúrgica, sistemas transdérmicos etc...). Además, la disponibilidad de diferentes grados de peso molecular ofrece la ventaja de adaptar fácilmente las propiedades adhesivas y cohesivas de los PSA derivados de PIB, especialmente en combinación con otros elastómeros, adhesivos o rellenos, para lograr las propiedades de aplicación deseadas. Los grados de alto peso molecular sirven como una valiosa base elastomérica para las formulaciones de PSA; mientras que los grados de peso molecular bajos aportan la pegajosidad adecuada, facilitando la humectación y la adhesión. El PIB se usa ampliamente en el embalaje y en las cintas adhesivas. Debido a su no toxicidad, es adecuado para su uso en productos para el envasado de alimentos.

Sin embargo, las principales desventajas de los PSAs derivados de PIB para su uso en contacto con piel, están relacionadas con su pobre cohesión a largo plazo a la temperatura de la piel. Por otro lado, y a pesar de no ser tóxicos pueden producir irritación de la piel, especialmente en su aplicación como parche permanece en los que se mantiene el parche en la misma posición durante un período prolongado de tiempo.

1.2.2.4. Adhesivos sensibles a la presión basados en polímeros acrílicos⁷⁹

El primer PSAs basado en ésteres de ácido acrílico fue desarrollado en 1928 por Walter Bauer, que trabajaba en la empresa Röhm and Haas.⁸⁰ Sus polímeros, utilizados para unir papel o vidrio a metales, se aplicaron como una solución al 10% en acetona o como film colocada entre los sustratos. Con el paso de los años, los PSA acrílicos han aumentado su interés por varias razones. A diferencia de los PSAs derivados de caucho natural, son polímeros incoloros con buena pegajosidad, resistentes a la oxidación y al envejecimiento, que sólo son superados por los PSA de silicona, sobre los cuales tienen una única ventaja, el coste. La capacidad de copolimerizar con una amplia variedad de monómeros no acrílicos (siloxanos, poliuretanos etc...) conduce a una tecnología altamente versátil capaz de administrarse en solución orgánica, dispersiones acuosas o formas 100% sólidas. Además, son susceptibles de reticulación a través de una gama de reacciones químicas para producir un excelente equilibrio de propiedades adaptadas a los requisitos particulares de numerosas aplicaciones.

Los polímeros acrílicos se preparan mediante polimerización en emulsión o solución orgánica de ésteres alquílicos de ácido acrílico.^{79, 81} La Figura I.9 muestra la estructura general de un éster alquílico de ácido acrílico, donde R_1 es un átomo de H, o un éster metacrílico, siendo R_1 un $-CH_3$, y R un grupo alquilo C_4-C_8 .

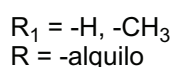
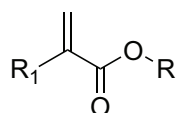


Figura I.9. Estructura química general de un éster alquílico de ácido acrílico.

Los homopolímeros acrílicos son adhesivos inherentemente pobres, ya que presentan buen balance de propiedades adhesivas y cohesión; los que presentan buena pegajosidad o tack tienen muy baja cohesión y los que presentan la cohesión adecuada tienen bajo tack. Por ello, es necesario diseñar copolímeros mediante mezclas de monómero primario y secundario. El monómero primario suele seleccionarse con una temperatura de transición vítrea baja para mejorar la adherencia y el monómero secundario genera segmentos duros con una mayor T_g que es el responsable de la cohesión y la fuerza de pelado. Por tanto, la elección de los monómeros utilizados en la síntesis del copolímero determinan sus propiedades finales. La Figura I.10 muestra algunos monómeros empleados en la síntesis de PSAs acrílicos. Como monómero primario se emplean habitualmente *n*-butil acrilato (BA) con una T_g de $-43\text{ }^\circ\text{C}$ o 2-etilhexil acrilato (EHA) con una T_g de $-58\text{ }^\circ\text{C}$ en proporciones entre un 50-98% en peso del PSA. Normalmente, se utiliza metil metacrilato (MMA) y acetato de vinilo (VAc) para obtener una buena cohesión en proporciones entre un 10-35% en peso del PSA.

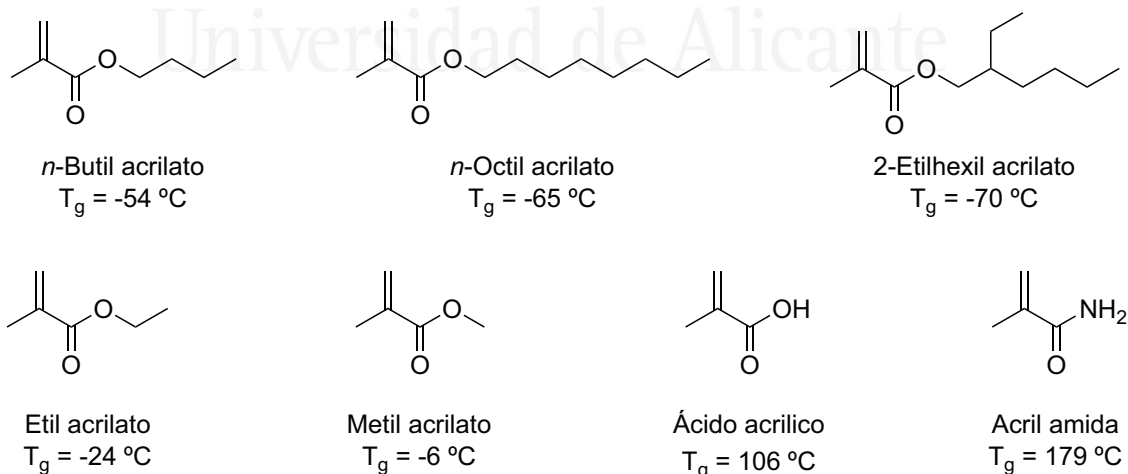


Figura I.10. Estructura química general de monómeros acrílicos empleados en la síntesis de PSAs.

Además, de los monómeros anteriormente comentados se suelen añadir monómeros con grupos funcionales polares para compensar las interacciones dipolo-dipolo o para ajustar el pH. El monómero más usado para este fin es el ácido acrílico y se adiciona en proporciones entre un 5-30% en peso del PSA.

El peso molecular de los PSA acrílicos está directamente relacionado con el módulo elástico o de almacenamiento (G'). Un peso molecular elevado es responsable de una buena cohesión y adhesión a pelado; mientras que un peso molecular bajo es beneficioso para obtener un buen tack. Por lo que es importante realizar un ajuste del peso molecular para obtener el balance de propiedades finales óptimo para el uso previsto del adhesivo. Además, un aumento de la reticulación o entrecruzamiento produce una mejora de las propiedades mecánicas del PSA acrílico.

1.2.2.5. Adhesivos sensibles a la presión basados en siliconas⁸²

Las siliconas son polisiloxanos con fórmula general $[R_2SiO]_n$ donde R puede ser -H, -alquilo o -fenilo. Estructuralmente consisten en un esqueleto inorgánico de Si-O con grupos laterales orgánicos unidos al átomo de silicio con coordinación 4. Esta estructura singular le confiere una tensión superficial excepcionalmente baja. El siloxano más utilizado es el polidimetilsiloxano (PDMS) cuya estructura química se muestra en la Figura I.11.

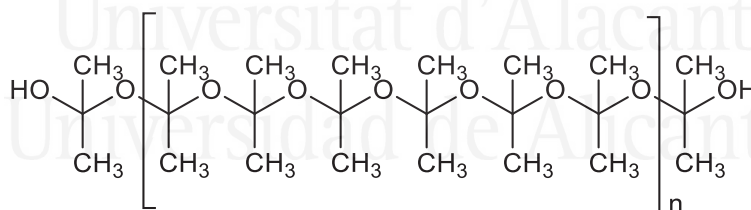


Figura I.11. Estructura química del polidimetilsiloxano (PDMS).

Los PSA de silicona están formados esencialmente de polímeros de silicona de alto peso molecular y resinas de siloxano con fórmula general MQ, donde M puede ser $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ y Q es $SiO_{4/2}$; en la proporción adecuada de cada uno de ellos ofrecen numerosas propiedades únicas inherentes a las siliconas como son flexibilidad en un amplio rango de temperaturas, bajas interacciones intermoleculares, baja tensión superficial, estabilidad térmica, excelente propiedades de aislamiento eléctrico, resistencia química y excelente resistencia a la intemperie. Además su baja toxicidad, baja reactividad

química, alta permeabilidad a gases que los convierte en excelentes candidatos como PSAs para aplicaciones médicas; sin embargo presentan la desventaja de su alto coste.

I.2.3. Teoría de la adhesión en adhesivos sensibles a la presión

Es obvio pensar que, debido a la particular naturaleza viscoelástica de los adhesivos sensibles a la presión, las características reológicas serán claves en la adhesión de los PSAs. Sin embargo, para comprender cómo funcionan los PSA, es necesario conocer y estudiar no solo las propiedades de los componentes individuales de la formulación adhesiva y las de la formulación como un todo, sino que también hay que comprender los procesos que tienen lugar en el contacto de los PSA con diferentes tipos de sustratos. La buena interacción interfacial con un sustrato es esencial para el buen rendimiento del PSA. Dicha interacción es causada por fuerzas de diferentes naturalezas, como van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones ácido-base y/o donante-receptor.⁸³⁻⁸⁵

A nivel macroscópico, la interacción entre el adhesivo PSA y el sustrato genera procesos de humectación y propagación. La humectación del sustrato por el adhesivo es crucial para establecer un buen contacto interfacial y se relaciona con su alta viscosidad y elasticidad. La viscosidad de los PSA tras su aplicación a sustratos es muy alta. Por esta razón, la propagación (es decir, el aumento de la superficie mojada) se gobierna por los mismos principios de un fluido, dependiendo de sus propiedades viscoelásticas y reológicas. Para que se produzca la propagación de PSA en la superficie de un sustrato, es necesario aplicar presión externa durante un tiempo definido, lo que depende de la viscosidad y elasticidad del PSA.

La fuerza impulsora de la capacidad de un PSA para extenderse sobre la superficie se rige por las propiedades interfaciales del adhesivo y del sustrato. Para ello, la relación entre la energía superficial del adhesivo y la del sustrato es crítica.^{86, 87} El trabajo total de adhesión (W_T) se describe como:

$$W_T = W_A \cdot (1 + \delta(V, T, \dots))$$

Ecuación I.1. Ecuación para el cálculo del trabajo total de adhesión.

donde, W_A es el trabajo termodinámico de adhesión y δ es un factor relacionado con la disipación viscoelástica que depende de los parámetros como es la temperatura (T), la volumen (V), etc... La ecuación Ecuación I.1 es $W_T > 104 W_A$ para PSAs.⁸⁸

W_A , es el cambio en la energía libre cuando los materiales se unen y permanece igual hasta su separación, que puede ser reversible. Este trabajo termodinámico de adhesión está relacionado con las tensiones superficiales y se expresa en general mediante la ecuación de Dupré (Ecuación.1.2):⁸⁹

$$W_A = \gamma_S + \gamma_l + \gamma_{Sl}$$

Ecuación 1.2. Cálculo del trabajo termodinámico de adhesión.

donde γ_l es la tensión superficial del adhesivo, γ_S es la tensión superficial del sustrato, y γ_{Sl} es la energía libre interfacial adhesivo/sustrato.⁹⁰

Para ganar energía superficial durante el proceso de humectación, la tensión interfacial tiene que predominar sobre la suma de las tensiones superficiales del adhesivo y del sustrato. En el caso de que las interacciones de van der Waals sean responsables de W_A , su valor puede ser varios órdenes de magnitud menor que la disipación viscoelástica. Zosel descubrió que esto era cierto para la resistencia al pelado,⁹¹ especialmente para tiempos de contacto largos, observando una dependencia muy débil.⁸⁸ Sin embargo, se necesita una fuerza externa para lograr una humectación completa, que en el caso de PSAs acrílicos es bastante baja.

En general, se puede observar una buena humectación con polímeros que presentan una baja fluidez que genera una buena capacidad de propagación del material adhesivo sobre el sustrato. No todos los materiales se pueden clasificar como adhesivos solo por su capacidad de humedecer una superficie correctamente. Las propiedades viscoelásticas de un PSA son determinantes para que se puedan adherir a cualquier superficie. En los PSA, las propiedades viscoelásticas tienen que equilibrarse entre sí, es decir, se debe conseguir un buen balance entre las propiedades adhesivas y el carácter cohesivo para humedecer preferentemente la superficie.⁸⁷

Teniendo en cuenta todos los antecedentes mencionados, la humectación o mojabilidad del adhesivo, del sustrato y la interfase son parámetros fundamentales para la formación de uniones adhesiva en PSAs.⁹² De entre los fenómenos de superficie en la interfase sólido-líquido podemos destacar la mojabilidad de sólidos por líquidos de bajo peso molecular, mojabilidad de sólidos por polímeros líquidos, mojabilidad de sólidos por líquidos multicomponente y mojabilidad en sustratos deformables.⁹³

Generalmente, los adhesivos se unen mejor a sustratos con una alta energía superficial, por lo que para que se produzca una unión adecuada entre el adhesivo y

sustrato, la energía superficial del sustrato debe ser mayor que la del adhesivo.⁹⁴ En base a su energía superficial, se distinguen sustratos con alta energía superficial (metales y materiales inorgánicos con tensiones superficiales > 500 mN/m) y sustratos con baja energía superficial (materiales orgánicos o polímeros con tensiones superficiales < 100 mN/m).⁹⁴ La Tabla I.4 muestra algunos valores de tensión superficial de sustratos y polímeros de baja energía superficial. Los materiales de baja energía superficial mojan las superficies de alta energía superficial de manera fácil y espontánea debido a la reducción de la energía libre de superficie.⁹⁴

Tabla I.4. Valores de tensión superficial de diferentes sustratos y polímeros de baja energía superficial.

Sustrato y/o adhesivos	Tensión superficial (mN/m)
Teflón (PTFE)	18
Silicona	21
Piel	25-29
Polipropileno (PP)	30
Poliétileno (PE)	31
Poliestireno (PS)	33
Alcohol de polivinilo (PVA)	38
Policloruro de vinilo (PVC)	40
Tereftalato de polietileno (PET)	43
Policarbonato (PC)	46

Así pues, la mojabilidad depende de varios factores:

- (i) El ángulo de contacto θ , que depende de la naturaleza del adhesivo y adherente, se describe utilizando la ecuación de Young (Ecuación I.3, Figura I.12)

$$\gamma_v \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Ecuación I.3. Ecuación de Young.

donde γ_v , γ_{sv} y γ_{sl} son las tensiones superficiales del líquido en equilibrio con su vapor, del sólido en equilibrio con su vapor y entre sólido y líquido respectivamente. Por tanto, la humectación o mojabilidad con un ángulo de 0° se obtendrá si la tensión superficial del sólido en equilibrio con su vapor es igual o mayor que la suma de los otros dos. Esta es la razón de la buena humectabilidad en caso de alta energía superficial y baja energía del líquido.

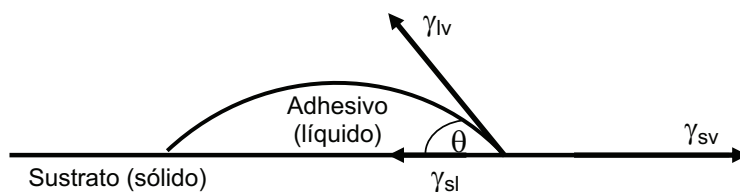


Figura I.12. Esquema del ángulo de contacto entre una gota de adhesivo (líquido) y un sustrato (sólido).

- (ii) La viscosidad, también influye en el proceso de humectación. Debe ser lo suficientemente baja como para permitir que el adhesivo se extienda en la superficie hasta cierto punto, sin ser demasiado débil para ofrecer una buena cohesión.
- (iii) La presión ejercida para obtener un buen contacto es un factor clave para forzar al adhesivo a humedecer el sustrato, sobre todo en superficies no lisas. Cuanta más presión, mejor es la humectación en casi cualquier caso.

1.2.3.1. Teoría molecular de la adhesión sensible a la presión⁹⁵

Sin lugar a duda, una de las consideraciones de mayor relevancia en el diseño de nuevos adhesivos sensibles a la presión (PSA), es conocer que estructuras moleculares presentan los materiales que manifiestan una adhesión sensible a la presión y como afecta dicha estructura a las propiedades finales del PSA. Hasta la fecha, el diseño de los adhesivos sigue siendo principalmente empírico ya que la relación estructura-propiedades no es bien conocida. Como se ha comentado en el apartado 1.2.2 de este capítulo de la tesis doctoral, los PSA exhiben diferentes composiciones químicas y,^{96,97} a primera vista, esto hace que el problema de obtener las características específicas de su estructura molecular que proporcionan una adhesión sensible a la presión sea muy complejo. Sin embargo, los PSA tienen propiedades físicas especiales: valores específicos de temperaturas de transición vítrea (T_g), módulo elástico o de almacenamiento (G'), tangente delta ($\tan \delta$), parámetros de solubilidad, y otras propiedades físicas.⁹⁸ Debido a que las propiedades de un material se relaciona con su estructura molecular, la similitud en las propiedades de los PSA significa estructuras estrechamente relacionadas a nivel supramolecular.

Además, la adhesión en un adhesivo sensibles a la presión es un fenómeno complejo y multiforme que no consiste únicamente en el fenómeno de adhesión tradicional en el que las superficies de los materiales en contacto se mantienen unidas por fuerzas interfaciales, sino que también interviene la pegajosidad. Sin embargo, una pegajosidad elevada es una

condición necesaria pero insuficiente para una adhesión sensible a la presión.^{99,100} Así pues, para obtener un alto nivel de adherencia, es necesario que el adhesivo presente una fluidez similar a un líquido o un bajo módulo elástico, para establecer el contacto adecuado a escala molecular con el sustrato bajo la fuerza de compresión. En la etapa donde se rompe el contacto del adhesivo, la elasticidad del adhesivo también es de particular importancia. Este es un rasgo característico de los materiales sólidos. Se requiere un cierto grado de elasticidad para proporcionar un alto nivel de energía disipada en el curso de la separación de la unión adhesiva. Esta dualidad líquido-sólido en las propiedades de los PSA es difícil de realizar en la práctica.

Los PSA son materiales viscoelásticos que se deforman bajo la fuerza de separación de la unión, alcanzando grandes valores de deformación. Por ello, aunque las fuerzas de adhesión intrínsecas (mecánica, difusión, adsorción y eléctrica)¹⁰¹ afectan a la resistencia de la unión adhesiva, su contribución generalmente queda mermada por el trabajo de deformación viscoelástico del material adhesivo hasta que se rompe la unión adhesiva. La contribución de la deformación viscoelástica del PSA durante de la separación de la unión adhesiva prevalece contra la fuerza de las fuerzas de interacción interfaciales. La importancia del comportamiento reológico de los PSA recibió recientemente un amplio reconocimiento. Sin embargo, aunque una teoría de la adherencia sensible a la presión de la viscoelasticidad parece ser más universal y proporciona el enfoque más eficiente para su comprensión, entra en conflicto con la definición clásica de adhesión.

M. M. Feldstein y R. A. Siegel proponen que la adhesión de un PSA se controla mediante una combinación de mecanismos de difusión, viscoelásticos y de relajación.¹⁰² Como PSA modelo, se utilizaron un PSA preparado a partir de la mezcla simple de dos componentes no adhesivos, polivinilpirrolidona (PVP) de alto peso molecular y polietilenglicol (PEG) de cadena corta. La aparición de adhesión sensible a la presión en las mezclas de estos dos polímeros inicialmente no adhesivos era el resultado de la formación de una red estequiométrica nanoestructurada formada mediante enlaces de hidrogeno (Figura I.13).

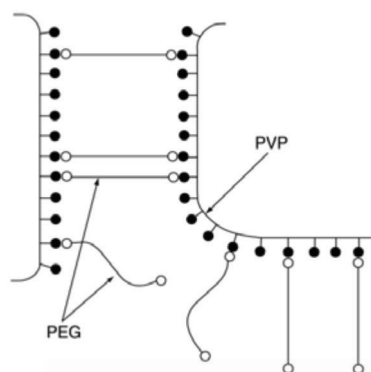
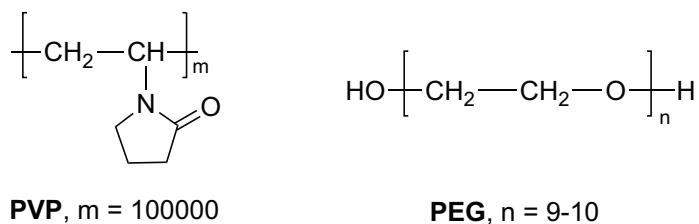


Figura I.13. Estructura química del PVP y PEG y esquema de la estructura supramolecular formada mediante enlaces de hidrógeno del complejo PVP-PEG modelo.¹⁰²

A nivel molecular, una buena adhesión es el resultado de un estrecho equilibrio entre dos propiedades generalmente en conflicto, buena cohesión y un gran volumen libre. Debido a que la cohesión, coeficiente de difusión y el tiempo de relajación varían en direcciones opuestas con el aumento de la movilidad molecular en la transición de materiales vítreos a líquidos, la teoría reológica requiere que los valores de estos parámetros se encuentren en rangos de magnitud específicos y bastante estrechos para hacer el valor de su producto y, en consecuencia, la fuerza de adhesión, lo más alto posible.

La relación entre la una buena resistencia a tracción y un elevado volumen libre, se puede expresar en términos de temperatura de transición vítrea, coeficiente de difusión, tiempo de relajación, módulo de elasticidad y tangente de pérdida (Figura I.14). El criterio de Dahlquist de pegajosidad, establece que el módulo de elasticidad de un PSA debe estar en el rango de 0.01–0.3 MPa, lo que es válido tanto para los PSA hidrófobos tradicionales como para el sistema modelo propuesto. Las temperaturas de transición vítrea de los PSA están en el rango entre 10 °C y 115 °C, y los coeficientes de difusión deben estar en el límite entre los típicos de elastómeros y líquidos viscosos, $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.^{95,102}

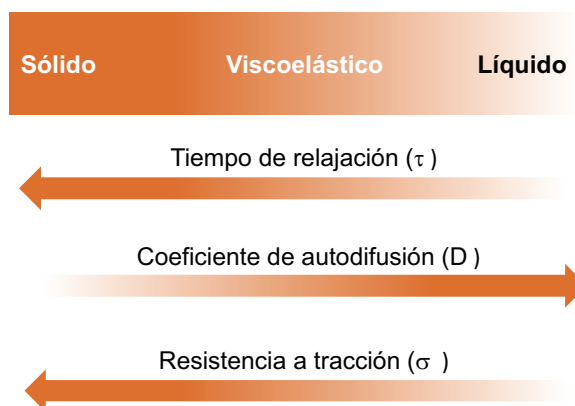


Figura I.14. Esquema de la relación entre la resistencia a tracción, el coeficiente de difusión y el tiempo de relajación con el aumento de la movilidad molecular en la transición de material vítreo a fluido.

La adhesión sensible a la presión puede verse como un proceso de transformación de la estructura y las propiedades del material adhesivo bajo un historial de deformación mecánica aplicada, que incluye tres etapas consecutivas: (a) formación de adhesivo bajo presión de unión, siendo la cizalla el principal tipo de deformación, (b) relajación al retirar la compresión y (c) separación sometida a una fuerza de tracción. La tercera etapa, la separación de la unión adhesiva, es un proceso de varias etapas en sí, que incluye deformación homogénea bajo tensión, seguida de cavitación y fibrilación del material adhesivo. Los mecanismos de relajación acompañan todas las etapas del proceso de adhesión y se interrelacionan en las distintas etapas.

En términos de propiedades de relajación, todos los PSA se pueden clasificar en dos grupos: (a) adhesivos totalmente relajantes (fluidos) y (b) adhesivos elásticos que pueden almacenar energía durante de la formación de la unión y exhiben estrés residual (sin relajar) durante contacto.

Como predice la Ecuación I.4, una fuerte adhesión requiere un compromiso de los valores de energía de cohesión, coeficiente de difusión y tiempo de relajación de los PSA.

$$P = b l \frac{\pi N a D \tau}{k_B T} \sigma_b^2$$

Ecuación I.4. Cálculo del trabajo de adhesión.

donde b y l son en ancho y el espesor del film de PSA respectivamente, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura en °K, N es el número de segmentos de cadena para un tamaño a de las cadenas poliméricas, D es el coeficiente de autodifusión del segmento polimérico, τ es el tiempo de relajación, y σ es la resistencia a tracción del PSA.

Así pues, no es sorprendente que se haya establecido una correlación entre el trabajo de adhesión y los valores de tiempos de relajación más lentos para los PSA. Durante la unión adhesiva bajo presión, la adhesión aparece con el aumento de los valores de tiempos de relajación por encima de 50 segundos y aumenta, llegando un máximo a 330–380 segundos (tiempo de relajación). Un aumento adicional en el tiempo de relajación lento da como resultado una disminución gradual de la adhesión. Se produce una buena adhesión cuando el tiempo de relajación lento varía en el rango de 150–800 segundos.

También se ha caracterizado en términos de tiempos de retardo, el comportamiento de la tensión de relajación después del cese de la presión de unión. Los tiempos de retardo no son idénticos a los tiempos de relajación. Mientras que los tiempos de relajación aumentan con la plastificación, los tiempos de retardo disminuyen. Se han determinado dos poblaciones de tiempos de retardo para los PSA: tiempos de retardo más cortos del orden 10–70 segundos y tiempos de retardo más largos en el rango de 300–660 segundos. Los tiempos de retardo más largos se relacionan principalmente con los procesos de disipación de energía que, a su vez, están asociados con reordenamientos a gran escala de estructuras supramoleculares que involucran entrecruzamiento de cadenas de polímeros y movimientos de traslación de segmentos de polímeros y macromoléculas enteras a través de un mecanismo de autodifusión. La correlación observada entre la alta adhesión y los valores de tiempos de retardo más largos respalda la validez de la Ecuación I.4 para atribuir la fuerza de adhesión a la estructura molecular y nanoestructura de los polímeros de PSA.

El enfoque molecular descrito en la revisión bibliográfica llevada a cabo por M. M. Feldstein y R. A. Siegel no solo explica los mecanismos subyacentes al fenómeno de adhesión, sino que también da un enfoque predictivo. Los conocimientos adquiridos sobre las estructuras moleculares responsables de la aparición de adherencia sensible a la presión abren la puerta al diseño molecular de nuevos PSA con propiedades de rendimiento optimizadas al mezclar polímeros no adhesivos que llevan grupos funcionales complementarios capaces de formar enlaces de hidrógeno o electrostáticos entre sí.

I.2.4. Viscoelasticidad de los adhesivos sensibles a la presión

I.2.4.1. Bases físicas del comportamiento viscoelástico en adhesivos sensibles a la presión

Los PSAs deben unirse rápidamente a diferentes sustratos aplicando una ligera presión durante un tiempo corto. Este rasgo característico de los PSAs es lo que conocemos como pegajosidad (en inglés, *tack*).

La pegajosidad es una característica de los polímeros que presentan una estructura amorfa por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g). En términos de propiedades físicas, la T_g representa la temperatura a la que las cadenas de un PSA pueden empezar a moverse. Por tanto, a temperaturas por debajo de la T_g no se produce movimiento molecular de las cadenas poliméricas. Para una $T < T_g$ el polímero se vuelve vidrioso y quebradizo, y presentan un alto módulo elástico; para $T > T_g$, el polímero se comporta como un fluido elástico y su resistencia a la tracción y módulo disminuyen.

En general, un PSA de baja viscosidad (generalmente asociada a una baja T_g) deberá mojar la superficie del sustrato y establecer un adecuado contacto interfacial. Un aumento en la T_g produce un aumento de la rigidez del PSA y su mojabilidad sobre el sustrato y adhesión se verán mermadas. Sin embargo, el PSA debe poseer suficiente cohesión, lo que significa que durante el proceso de unión el PSA debe tener un módulo bajo, mientras que durante el proceso de separación de la unión el módulo debe ser alto. De modo que las propiedades viscoelásticas de un PSA se caracterizan por los valores de módulo elástico (G') y T_g . Desde 1960 se ha estudiado la dependencia de la estructura molecular y las propiedades adhesivas de los PSAs mediante reología, así como la dependencia de la T_g y la pegajosidad.¹⁰³

En un PSA, generalmente la T_g corresponde a una formulación adhesiva de un elastómero base de baja T_g y aditivos de alta T_g . Los valores de T_g para los PSA han cambiado en función del desarrollo de los polímeros base. Hace algunos años, un PSA típico tenía una T_g de aprox. -40 °C, hoy en día los PSA acrílicos poseen un rango de T_g de -40 a -60 °C mientras que un látex típico de caucho-estireno-butadieno tiene una T_g entre -35 y -60 °C.

La T_g es un parámetro que depende de la movilidad y flexibilidad de las cadenas poliméricas del PSA. La movilidad de las cadenas depende de las interacciones intermoleculares entre las cadenas, que a su vez dependen de su composición química, estructura y peso molecular.¹⁰³

1.2.4.2. Comportamiento viscoelástico en adhesivos sensibles a la presión¹⁰⁴

Las propiedades viscoelásticas desempeñan un papel muy importante tanto en el proceso de formación de la unión como en el proceso de separación de la unión realizada con un PSA.

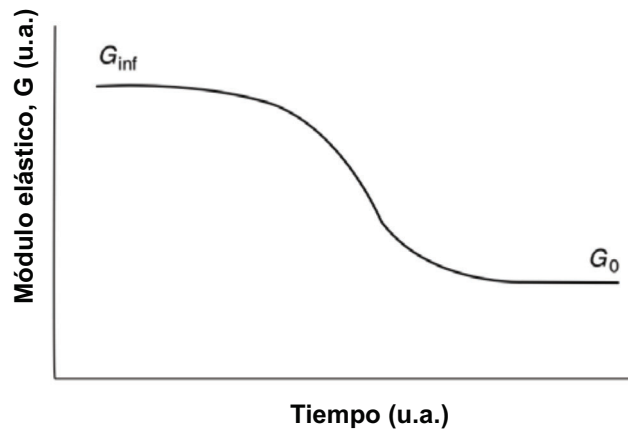
Hasta la fecha se han descrito algunas tendencias generales sobre la relación entre el comportamiento reológico y las propiedades adhesivas de distintas formulaciones de PSAs. Una de las primeras aportaciones fue la descrita por Gennes en la que proponía un modelo efectivo y predictivo de la viscoelasticidad de un polímero fundido.¹⁰⁵ Más tarde, algunos autores propusieron lo que llamaron “formulación predictiva” para HMPAs basados en copolímeros en bloque a partir de sus propiedades reológicas.¹⁰⁶

En 1996 Gennes propuso un modelo teórico simple para explicar la adhesión de cauchos ligeramente reticulados conocido con el nombre de “*trumpet model*”.¹⁰⁷ Basándose en lo que Gent y Petrich describen como “la primera transición”, el modelo trompeta describe cualitativamente la transición entre el dominio de fractura cohesiva y el dominio de fractura interfacial observado para experimentos de pelado en adhesivos de caucho-butadieno-estireno reticulados sobre un sustrato tereftalato de polietileno (PET).¹⁰⁸ Este modelo simple propone que el comportamiento reológico puede ser dominante cuando se produce la fractura. El modelo trompeta detalla el proceso de fractura de un adhesivo que tiene un único tiempo de relajación y dos niveles de módulo de relajación (G_{inf} y G_0) como se muestra en la Figura I.15a.

Durante la fractura las tensiones en el adhesivo se relajan a lo largo de la grieta que se abre. Gennes postula que la forma en la que se abre la grieta tiene forma de U y depende de dos parámetros viscoelásticos principalmente: el tiempo relajación (τ), y la relación entre los módulos característicos (G_{inf} y G_0). Demuestra que la longitud de la grieta que relaja totalmente las tensiones debe corresponderse con el espesor del adhesivo (W) Figura I.15b.

A pesar de que algunos PSAs basados en copolímeros en bloque presentan un comportamiento reológico con dominio lineal, Roos demostró en varias muestras similares de adhesivo, que un comportamiento no lineal produce resultados de adhesión diferentes.¹⁰⁹ La aparición fibrilación en el adhesivo durante el proceso de separación de la unión da explicación a los efectos observados en las propiedades viscoelásticas no lineales de dichos adhesivos sobre propiedades como el tack y la resistencia al pelado. Estudios posteriores llevados a cabo por diferentes autores confirman esta hipótesis.^{91,110-114}

(a)



(b)

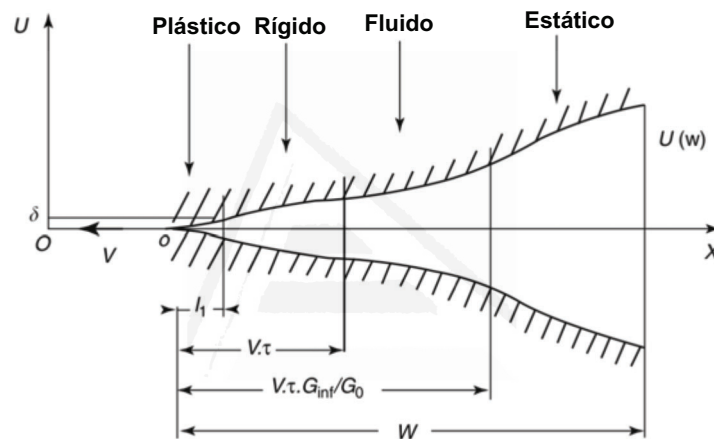


Figura I.15. (a) Variación del módulo de relajación frente al tiempo y (b) Forma de la grieta durante el proceso de fractura del adhesivo.

1.2.4.3. Medidas de las propiedades viscoelásticas de adhesivos sensibles a la presión y ventanas de viscoelasticidad

Para la determinación de los parámetros reológicos dependientes del tiempo y/o temperatura de un PSA, se utiliza habitualmente un reómetro rotacional con geometría cono-plato o plato-plato (Figura I.16a), aunque también es adecuado el análisis dinámico mecánico (siglas en inglés DMA). En ambos, se suministra una fuerza oscilante que causa una tensión sinusoidal a la muestra (Figura I.16b) midiéndose la magnitud de la deformación en el pico de la onda sinusoidal y el desfase entre las ondas de tensión y deformación, lo que permite la determinación del módulo elástico o de almacenamiento (G'), y el módulo viscoso o de pérdida (G'') (Figura I.16c y I.16d).

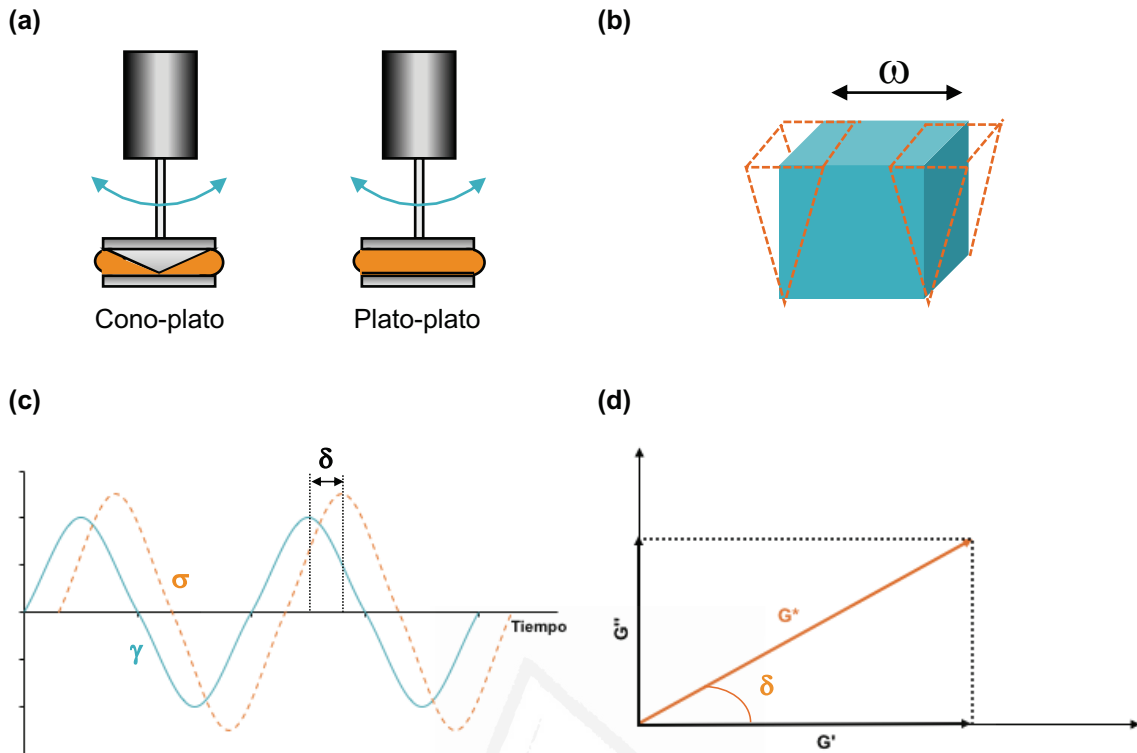


Figura I.16. (a) Esquema general de un reómetro rotacional cono-plato y plato-plato; (b) deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo; (c) material viscoelástico: esfuerzo (σ), deformación (γ) y desfase (δ) entre ambos; (d) representación del módulo complejo (G^*) como combinación de dos vectores correspondientes al módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'').

El módulo elástico (G') está asociado con la energía almacenada en el material mientras que el módulo viscoso (G'') está asociado con la energía disipada por el material. La tangente de pérdida ($\tan \delta$) se define como el cociente entre G''/G' y da información sobre la relación entre la energía disipada y la almacenada por el material:

- En un **material puramente elástico** el esfuerzo y la deformación están en fase, $\delta = 0^\circ$
- En un **material puramente viscoso** el esfuerzo y la deformación están en desfase, por lo que el ángulo de fase es $\delta = 90^\circ$
- En un **material viscoelástico** el ángulo de fase δ tendrá valores entre $0-90^\circ$

Para realizar las medidas viscoelásticas en modo oscilatorio es preciso conocer la región de viscoelasticidad lineal (siglas en ingles, LVR), para garantizar que las deformaciones sean linealmente reversibles. La región de viscoelasticidad lineal se

determina mediante un barrido de amplitud, durante el cual la amplitud del esfuerzo o deformación varía a una frecuencia constante (Figura I.17).

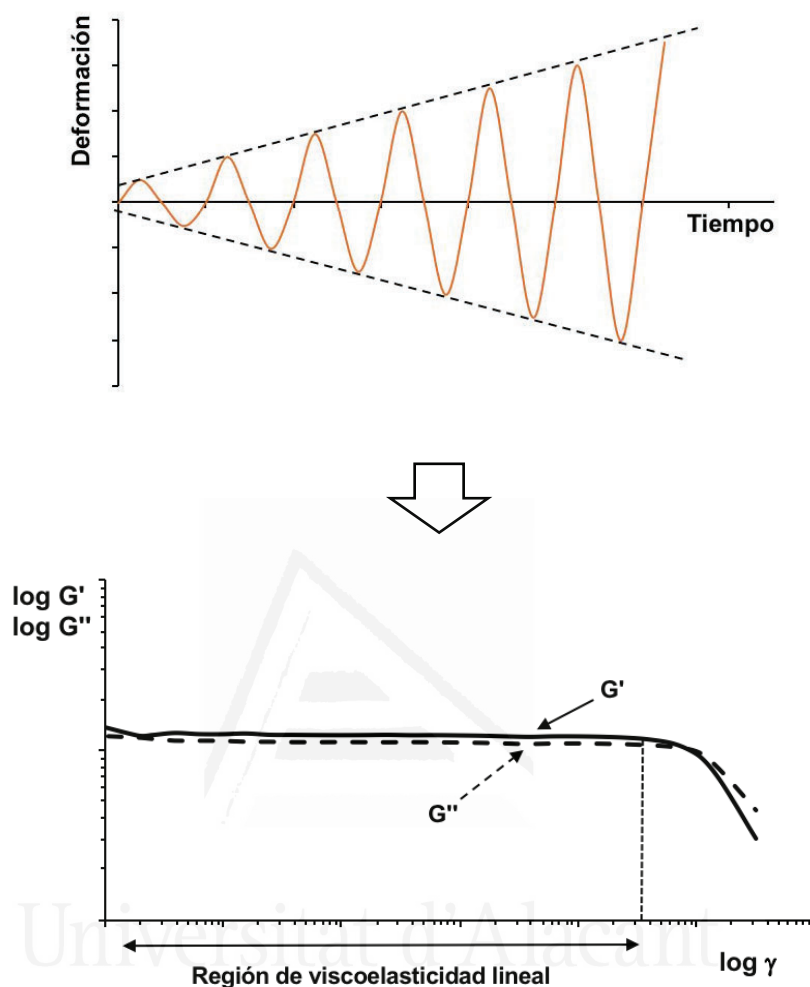


Figura I.17. Representación general para la determinación de la región de viscoelasticidad lineal de un PSA mediante barrido de amplitud a una frecuencia constante.

La región de baja deformación donde los módulos, G' y G'' tienen valores constantes en función de la deformación es la región de viscoelasticidad lineal (LVR), en la cuál el PSA no presenta cambios en la estructura. La dependencia de los módulos, G' y G'' con la frecuencia o la temperatura dentro de la región de viscoelasticidad lineal da información valiosa sobre las propiedades de los PSAs.

Los barridos reológicos de frecuencia consisten en determinar la variación de G' y G'' al variar la frecuencia mientras que la amplitud se mantiene constante (Figura I.18). Los reómetros rotacionales usados para determinar las propiedades reológicas están mecánicamente limitados. Por ello es habitual que los barridos de frecuencia se realicen entre los valores de frecuencia de 10^{-3} o 10^{-2} rad/s; sin embargo, algunos PSAs necesitan

una ampliación del rango de frecuencias de medida y para ello se utiliza la superposición de tiempo-temperatura (siglas en inglés, TTS). La definición más básica del *principio de superposición tiempo-temperatura-frecuencia* establece que un cambio en la temperatura produce la misma modificación en toda la distribución de tiempos de relajación, siendo el tiempo de relajación el tiempo que necesita un material para reorganizar su estructura y alcanzar un nuevo estado de equilibrio tras ser perturbado de su estado inicial por un esfuerzo externo. Un aumento en la temperatura reduce los tiempos de relajación, ya que las moléculas tienen mayor movilidad y necesitan tiempo más cortos para reorganizarse.

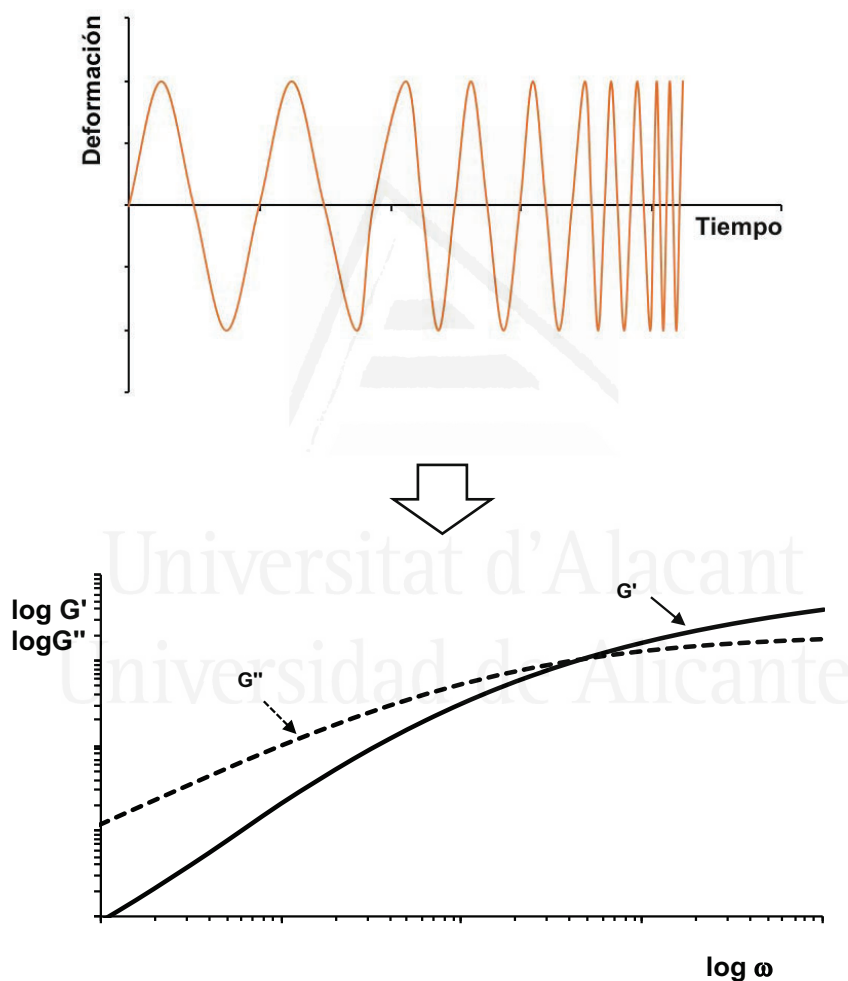


Figura I.18. Representación general del barrido de frecuencia realizado en un reómetro rotacional para un PSA a una amplitud constante.

Los barridos de temperatura en los que G' y G'' se determinan en función de la temperatura a una frecuencia fija se emplean para determinar las transiciones de fase como la fusión, o las interacciones moleculares en las redes que se dan durante el calentamiento de un PSA (Figura I.19).

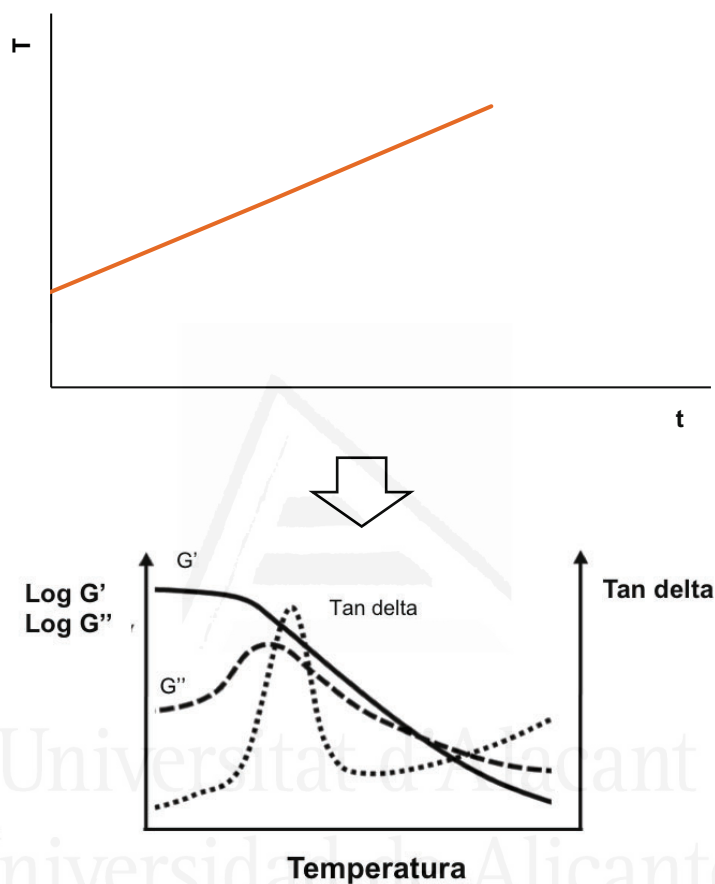
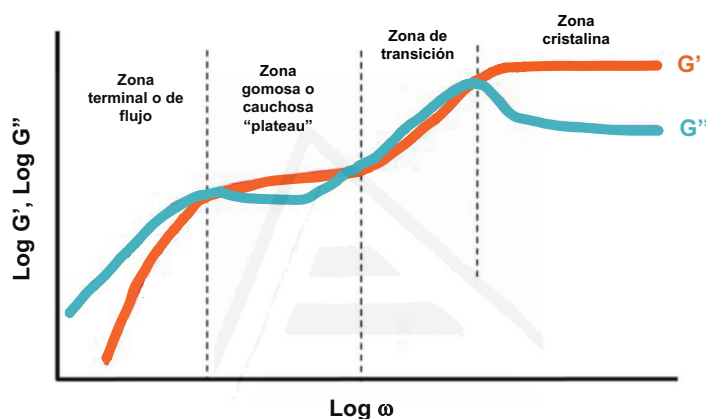


Figura I.19. Representación general del barrido de temperatura realizado en un reómetro rotacional para un PSA a una frecuencia constante.

La Figurar I.20a muestra el comportamiento típico del ensayo de barrido de frecuencia con reómetro rotacional para un PSA. A frecuencias muy altas (equivale a temperaturas bajas), el comportamiento elástico domina sobre el viscoso debido al corto tiempo de reorganización molecular, siendo un comportamiento típicamente cristalino. Una disminución en la frecuencia (equivalente a un aumento de la temperatura), produce un aumento de la movilidad de las moléculas del polímero y tienen lugar una transición hasta un estado “gomoso” en el cuál el módulo elástico sigue siendo dominante sobre el viscoso.

Los polímeros con un peso molecular elevado presentan una región de frecuencias en la que los valores de los módulos son constantes (“plateau”), la cual está relacionada con el entrecruzamiento de las cadenas de polímero. A frecuencias inferiores (o temperaturas más altas) el módulo elástico disminuye hacia valores similares a los del módulo viscoso y comienza la región terminal o de flujo. La zona de transición entre la región cristalina y la zona gomosa es la región en la cual se produce una inversión en los valores de los módulos elástico y viscoso y se alcanza un máximo en el módulo viscoso, donde tiene lugar un aumento de la movilidad de las cadenas del polímero.

(a)



(b)

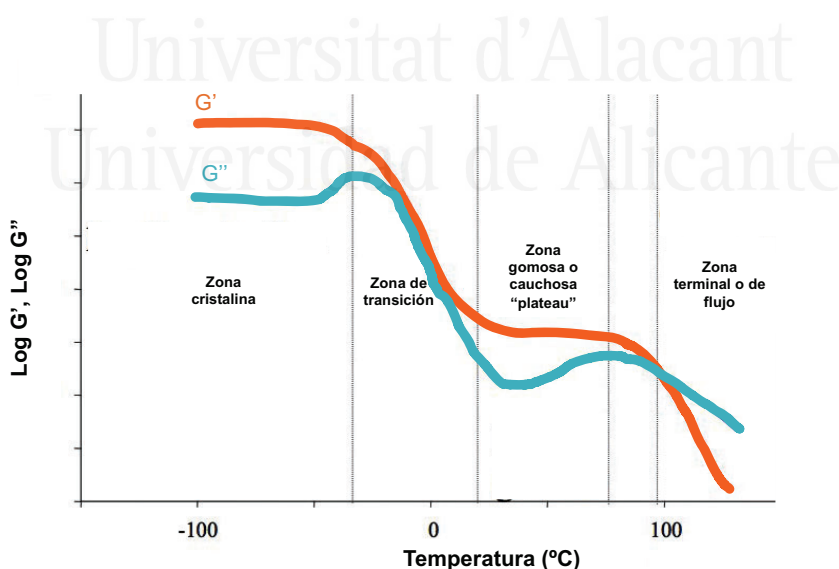


Figura I.20. Representación general de las zonas de las curvas de barrido de frecuencia (a) y barrido de temperatura (b) para un PSA.

Teniendo en cuenta el principio de equivalencia entre tiempo-frecuencia-temperatura, es lógico pensar que las representaciones gráficas de los módulos elástico y viscoso, así como la $\tan \delta$, obtenidas en los barridos de frecuencia y/o temperatura sean similares. Como muestra la Figura I.20b a bajas temperaturas se observa una zona en la que el módulo elástico alcanza una meseta o “plateau”, que se caracteriza por poseer módulos relativamente elevados. Un aumento de la temperatura provoca una disminución de ambos módulos, hasta alcanzar una segunda meseta en el módulo elástico, conocida como región gomosa o cauchosa. Un posterior aumento de la temperatura provoca el desmoronamiento de la estructura del material y que se alcance la zona conocida como terminal o de flujo.

Desde un punto de vista más técnico todas las aplicaciones de un PSA involucran dos procesos, el proceso de unión y el proceso de separación de la unión PSA/sustrato. El proceso de formación de la unión se produce porque el PSA es capaz de fluir y mojar, bajo aplicación de una ligera presión, la superficie del sustrato. La etapa de separación de la unión implica un proceso de deformación del PSA bajo aplicación de tensión seguida de la completa separación. Ambos procesos están íntimamente relacionados con las propiedades reológicas del PSA (Figura I.21).

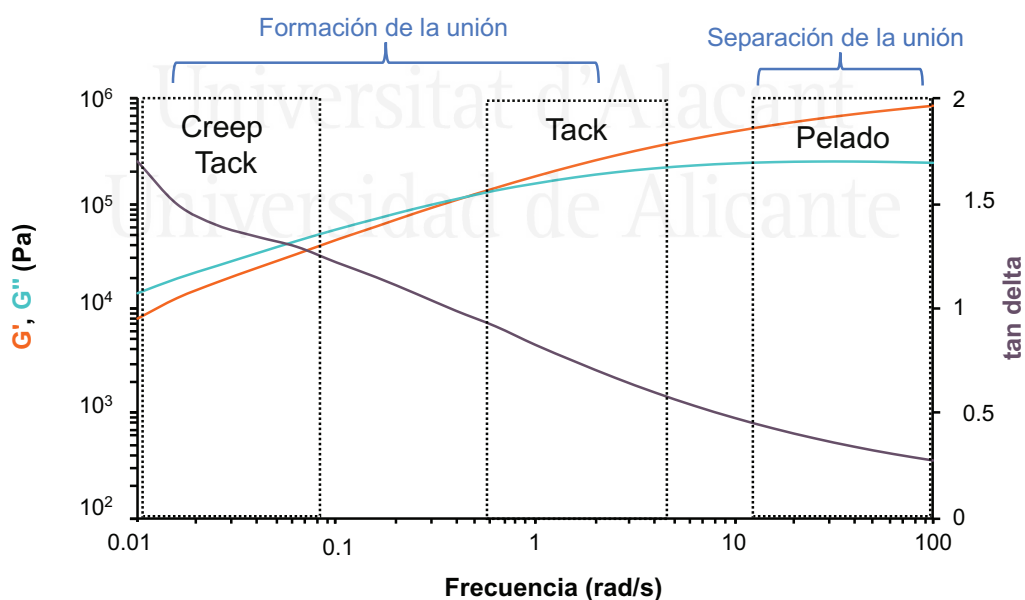


Figura I.21. Representación general de la correlación de propiedades de un PSA típico con las propiedades reológicas en un barrido de frecuencia usando un reómetro rotacional.

Para un PSA el proceso de unión que depende de la pegajosidad del PSA es más largo que el proceso de separación de la unión. Así, para el diseño de PSAs, este debe exhibir diferencias importantes entre los valores de módulo elástico en ambos procesos, permitiendo una unión rápida y una buena resistencia al pelado durante la separación de la unión. Para una situación ideal, el módulo elástico debería variar dentro del rango de valores entre 20 y 300 kPa. Los PSAs con valores superiores al límite de 300 kPa muestran una unión deficiente, mientras que los PSAs con módulo elástico inferior a 20 kPa presentan una cohesión baja.

Además, el máximo valor del módulo viscoso debe encontrarse en el rango de temperaturas por debajo de la temperatura de uso (> 50 °C), ubicada en la zona de transición para poder disipar la energía causada por la deformación. Dicha zona representa el inicio de la transición vítrea. Si la velocidad de deformación excede la movilidad de las cadenas poliméricas, deja de deformar y se vuelve frágil. A mediados del s. XX, numerosos autores estudiaron la dependencia de las propiedades viscoelásticas de PSAs con sus propiedades como tack, pelado y cizalla.^{91,108,115-123} Muchos de los trabajos realizados sobre la correlación entre las propiedades viscoelásticas de los PSAs y sus propiedades características de adhesión están basados en los estudios realizados por C. A. Dahlquist.¹¹⁶ Dahlquist estableció el criterio que se conoce popularmente como *criterio de Dahlquist*, que relaciona el módulo elástico (G') con la propiedad de pegajosidad o tack de PSAs. Estableció que un adhesivo exhibe la propiedad de adhesivo sensible a la presión cuando el valor de su módulo elástico es inferior a $3.3 \cdot 10^{-5}$ Pa medido a 25 °C y 1 Hz de frecuencia.

Dale y colaboradores correlacionaron las propiedades viscoelásticas de ensayos de pelado y cizalla.¹²⁴ Este trabajo identifica la superposición de mediciones dinámico-térmico-mecánico con ensayos esfuerzo-deformación realizados a alta temperatura y esfuerzo pequeño con los resultados de las medidas de pelado y cizalla realizadas a temperatura ambiente y esfuerzos altos en PSAs acrílicos reticulados. Se concluyó que la disipación durante la separación de la unión adhesiva se correlaciona con altos esfuerzos y propuso el uso de la $\tan \delta$ como medida de la disipación de energía por su dependencia con el esfuerzo, además de demostrar que un buen PSA debe tener cohesión similar a un sólido elástico y la capacidad de flujo de un líquido viscoso.

M. F. Tse estableció la ecuación para caracterizar la efectividad (T) de un PSA (Ecuación I.5).¹²⁵⁻¹²⁷

$$T = P_0 \cdot B \cdot D$$

Ecuación I.5. Cálculo de la efectividad de un PSA.

donde P_0 es la adhesión intrínseca, B término relacionado con el proceso de unión y D término relacionado con el proceso de separación de la unión adhesiva.

Si se cumple que el módulo elástico en la meseta gomosa G' es inferior a $3.3 \cdot 10^{-5}$ Pa (criterio de Dahlquist) B permanece constante. Los trabajos de Tse se centraron en separar los procesos de unión y separación de la unión adhesiva en un PSA, y relacionarlos con sus propiedades visocelásticas a diferentes frecuencias. También realizó investigaciones sobre las frecuencias de separación de uniones adhesivas para diferentes ensayos de adhesión empleando curvas reológicas maestras.

Chu realizó estudios sistemáticos que ampliaron los trabajos anteriores sobre las propiedades mecánico-dinámicas en PSAs derivados de mezclas de caucho-resina, en los que presentó una imagen coherente entre la interacción caucho-resina y su efecto en las propiedades mecánico-dinámicas de los PSAs.¹²⁸ Para que se produzca una unión favorable en un PSA, éste debe tener un módulo elástico con valor medio-bajo a bajas frecuencias, y para que se produzca una separación de la unión adecuada, además, debe producirse un aumento del módulo del módulo elástico con la frecuencia. La Figura I.22 muestra los valores típicos de G' en función de la frecuencia para PSA medidos a temperatura ambiente. Los PSAs con valores de G' altos a baja frecuencia tendrán buena cohesión, aunque si los valores de G' son muy altos, el adhesivo no será capaz de mojar la superficie del sustrato en un corto periodo de tiempo para asegurar una unión adecuada. Existe un problema importante al correlacionar las medidas fuerza de pelado con los valores de G' a altas temperaturas, que consiste en la correlación de la velocidad de separación de la unión adhesiva con la frecuencia. Wong relacionó la velocidad de tracción R en un ensayo de pelado con la frecuencia angular ω mediante la Ecuación I.6.¹²⁹

$$R = \lambda \omega / 2\pi$$

Ecuación I.6. Correlación de la velocidad de separación de la unión adhesiva con la frecuencia. donde λ longitud de onda de pelado y ω frecuencia angular.

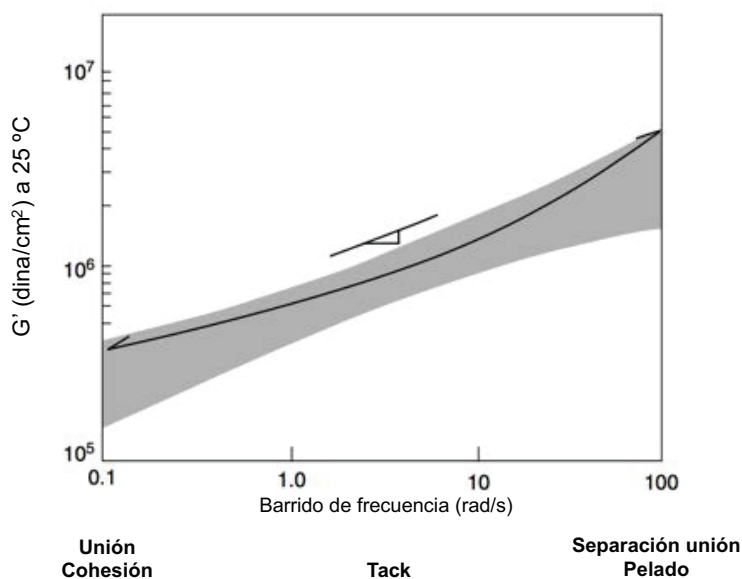


Figura I.22. Variación del módulo elástico con la frecuencia medido a temperatura ambiente.¹²⁸

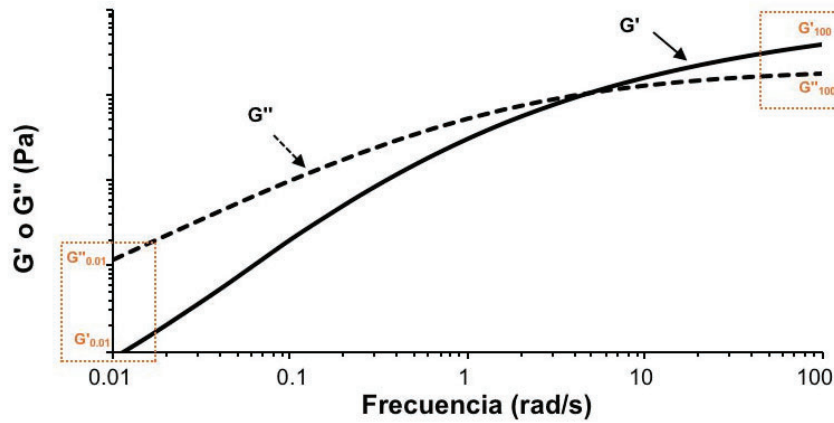
La relación empírica y cuantitativa entre los valores de módulo elástico a distintas frecuencias y el comportamiento del PSA establece que el valor de G' medido a 0.1 rad/s ($G'_{0.1}$) y el valor de la pendiente dado por $G'_{100}/G'_{0.1}$ debe cumplir:

- (i) $2 \cdot 10^5 \text{ (dinas/cm}^2\text{)} < \mathbf{G'_{0.1}} < 4 \cdot 10^5 \text{ (dinas/cm}^2\text{)}$
- (ii) $5 < \mathbf{G'_{100}/G'_{0.1}} < 300$

E. P. Chang propuso el concepto de ventana viscoelástica como herramienta práctica para la identificación de PSAs sin necesidad de realizar curvas maestras.^{130,131} Las ventanas de viscoelasticidad se construyen utilizando únicamente el módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G'') medidos a dos frecuencias 0.01 y 100 rad/s, es decir $G'_{0.01}$, G'_{100} , $G''_{0.01}$ y G''_{100} (Figura I.23a). Los cuatro vértices de la ventana de viscoelasticidad están formados por las siguientes coordenadas siguiendo el sentido de las agujas de un reloj: (a) G'_{100} , $G'_{0.01}$, (b) G'_{100} , G''_{100} , (c) $G'_{0.01}$, G'_{100} y (d) $G'_{0.01}$, $G''_{0.01}$ (Figura I.23b).

Chang encontró que para las frecuencias seleccionadas (0.01 y 100 rad/s), los valores de G' y G'' se encontraban en el rango de 10^3 y 10^6 Pa. Además, realizó una correlación entre propiedades viscoelásticas y las propiedades adhesivas de los PSAs según su localización dentro de la ventana (Figura I.24), diferenciando cuatro cuadrantes, cada uno de los cuales determina un tipo característico de PSA. Actualmente, las ventanas de viscoelasticidad suponen una valerosa herramienta practica para la clasificación de PSAs.

(a)



(b)



Figura I.23. (a) Ejemplo de la variación G' y G'' con la frecuencia y (b) esquema general de la ventana de viscoelasticidad.

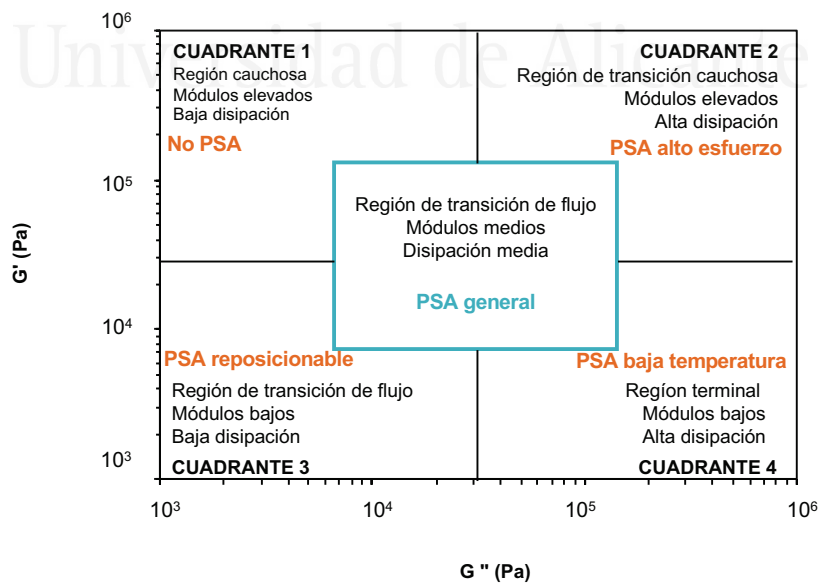


Figura I.24. Esquema general de la ventana de viscoelasticidad de Chang para la clasificación de PSAs.

La Figura I.25 muestra la posición relativa de la ventana viscoelástica de Chang con respecto a la línea del criterio de Dahlquist y la línea de tan delta igual a la unidad ($G' = G''$). La línea del criterio de Dahlquist indica el límite para que el PSA produzca un contacto eficiente con el sustrato, a excepción del cuadrante 1. De este modo, comparando como queda la posición de la base de las diferentes ventanas a estudiar con respecto a la línea de Dahlquist, se puede saber si el adhesivo es un PSA o no. Otra línea importante es la diagonal donde $G' = G''$, ya que delimita dos regiones, una en la que $G' > G''$ (zona viscosa) y la otra $G' < G''$ (zona elástica). Si la venta de viscoelasticidad se encuentra más desplazada hacia la esquina inferior derecha predomina un comportamiento viscoso, y por tanto tendremos una cohesión más pobre. Por el contrario, si la venta de viscoelasticidad se encuentra más desplazada hacia la esquina superior izquierda, predominará un comportamiento elástico, y se tendrá mayor cohesión.

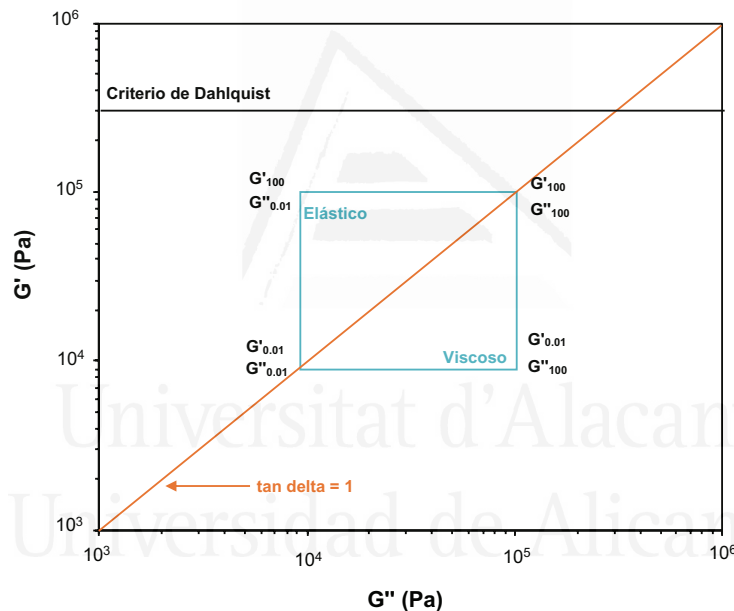


Figura I.25. Correlación de la ventana de viscoelasticidad de Chang con el criterio de Dahlquist y la tan delta.

A partir de la ventana de viscoelasticidad de un PSA y de su posición respecto de la línea del criterio de Dahlquist y de la tan delta se puede predecir el comportamiento del PSA con respecto a sus propiedades de adhesión (cohesión, pelado y tack). Como ya se ha comentado anteriormente, la cohesión del PSA y por tanto su resistencia a esfuerzos de cizalla se puede correlacionar directamente con la posición de la base de la ventana (es decir con el valor de $G'_{0.01}$). Cuanto mayor sea el valor de $G'_{0.01}$, siempre que se cumpla el criterio de Dahlquist, mayor cohesión presentará el PSA. Por otro lado, si dos PSAs

presentan el mismo valor de $G'_{0.01}$ tendrá mayor cohesión el que presente una mayor diferencia entre los valores de $G'_{0.01}$ y G'_{100} , puesto que su región cauchosa es mayor (ver Figura I.19). Debido a que la región cauchosa es inversamente proporcional a la altura de la ventana, si la base es la misma cuanto menor sea la altura de la ventana el PSA tendrá una mayor resistencia al esfuerzo de cizalla (mayor cohesión).

Del mismo modo, podemos predecir la fuerza de pelado y el tack de un PSA a partir de la ventana de viscoelasticidad de Chang. La fuerza de pelado depende de dos factores el valor de $G'_{0.01}$ (proceso de unión) y G'_{100} y G''_{100} (proceso de separación de la unión adhesiva). Cuanto menor sea el valor de $G'_{0.01}$ más favorable será la unión y, por tanto presentará mayor tack, mientras que la fuerza de separación será mayor cuanto mayor sea el valor de G'_{100} y G''_{100} . La correlación de la ventana de viscoelasticidad con el tack es similar a la del pelado. Cuanto menor sea el valor de $G'_{0.01}$ el PSA presentará mayor valor tack, y por tanto la unión con el sustrato será más eficiente.

I.2.5. Medidas de adhesión en adhesivos sensibles a la presión^{132, 133}

En este apartado de la tesis doctoral se resumen los principales métodos de caracterización de las propiedades adhesivas de los adhesivos sensibles a la presión. Las propiedades adhesivas de un PSA se miden típicamente mediante tres tipos de ensayos estandarizados, el ensayo de pegajosidad, el ensayo de pelado y el ensayo de cizalla.

*I.2.5.1. Medida de pegajosidad*¹³⁴

Actualmente, existen numerosos métodos para cuantificar la pegajosidad o tack de un PSA, pero desde un punto de vista teórico "*probe tack*" es el más usado y el que más información proporciona. La Tabla I.5 muestra un resumen de los ensayos más importantes que se usan habitualmente en la industria de los PSAs. Los procedimientos llevados a cabo para realizar la medida de tack constan de dos pasos, el primero es el proceso de unión a la superficie del sustrato y el segundo la separación de la unión adhesiva. Los métodos que más se asemejan a una situación real son los test de *quick stick*, *loop tack* y *Polyken*[®]. Otros métodos como es el *rolling ball* miden la pegajosidad bajo condiciones experimentales muy diferentes. Sin embargo en todos ellos se mide la capacidad del adhesivo de formar la unión en un periodo muy corto de tiempo aplicando una fuerza de contacto mínima con la superficie.

Tabla I.5. Métodos de medida de tack de PSAs.

Método	Norma
Rolling ball	PSTC-6, ASTM D3121, BS EN 1721
Loop tack	PSTC-5, ASTM D6195, TLMI LIB1, TLMI LIB2, FINAT FTM 9, BS EN 1719
Quick stick	PSTC-5, AFERA 4015, BS EN 1945, FINAT FTM 9
Probe tack	ASTM D2979

^a PSTC, Pressure sensitive tape council; ASTM, American society of testing materials; TLMI, Tag and label manufactures institute; FINAT, European association of the sekf-adhesives, labeling industry; AFERA, Association des fabricants de Rubans, Auto.adhesifs.

Los métodos más comunes de medida de pegajosidad son *rolling ball*, *loop tack* y *probe tack*. El test *rolling ball* mide la adherencia en función de la distancia recorrida por una bola de acero de dimensiones concretas sobre un sustrato recubierto por el PSA. Lo que se mide es la fuerza de fricción que permite una correlación entre la adherencia y la resistencia al esfuerzo de cizalla.¹³⁵ El equipo empleado es relativamente simple (Figura I.26a), aunque desafortunadamente el ensayo se afecta por los residuos de adhesivo acumulados en la bola, su viscosidad y el espesor de PSA empleado. La pegajosidad es inversamente proporcional a la distancia que rueda la bola al salir de la rampa.

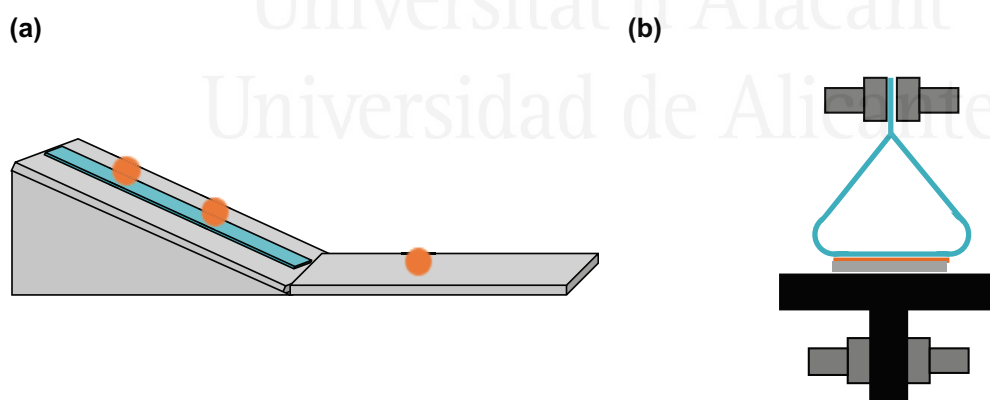


Figura I.26. Esquema general de los ensayos (a) *rolling ball* y (b) *loop tack* y quick stick.

El método de *quick stick* es un método simple en el que se utiliza una maquina universal de ensayos. Tanto el método *loop tack* y quick stick (Figura I.26b) presentan la ventaja de permitir la medida de pegajosidad sobre diferentes sustratos, y ambos métodos

miden la fuerza requerida para retirar un bucle de PSA sobre un *carrier* de una placa de sustrato después de un tiempo de contacto en ausencia de presión. La medida de tack en estos dos métodos depende de varios factores como son la velocidad a la que se retira el bucle, tiempo de contacto, área de contacto, etc... Lim y Kim realizaron estudios sobre la influencia del *carrier* en las medidas de pegajosidad empleando el método de *loop tack*.¹³⁶

El *probe tack* es el método más empleado para la evaluación del tack o pegajosidad de un PSA, en el que la pegajosidad se obtiene aplicando presión sobre la superficie del PSA con una sonda plana de acero bajo condiciones controladas, seguida de la separación de la sonda en la superficie del PSA mediante fuerza de tracción a velocidad constante (Figura I.27).

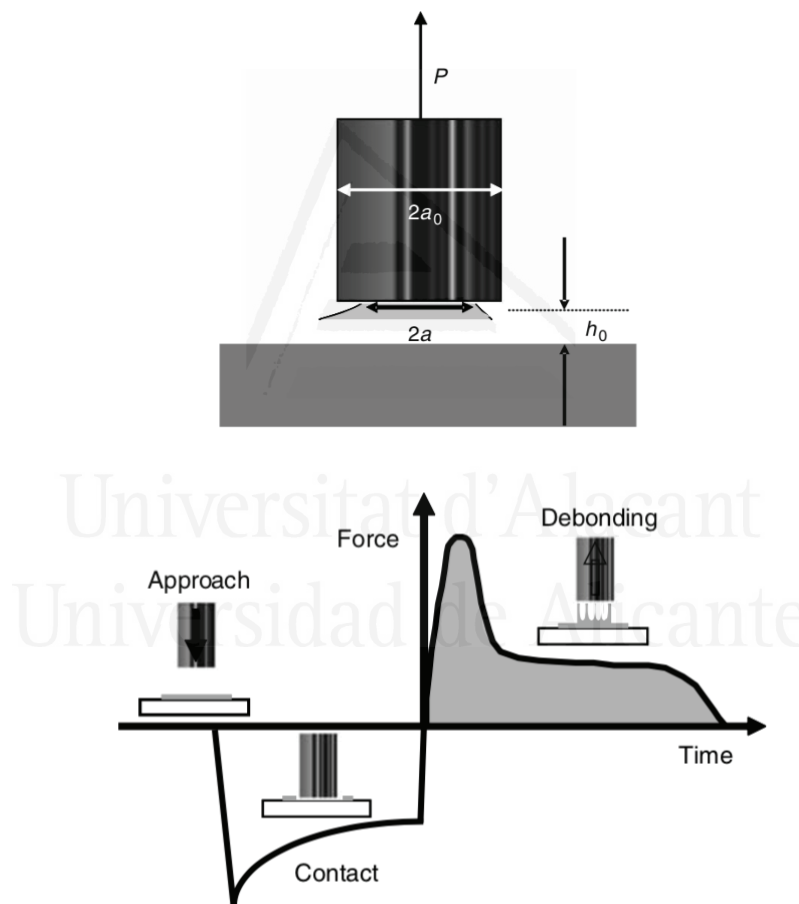


Figura I.27. Esquema general de la sonda empleada en el ensayo de *probe tack*.¹³⁴

La sonda plana en el ensayo de *probe tack* es la que habitualmente se emplea, ya que presenta la ventaja de permitir aplicar una fuerza de compresión uniforme sobre la superficie del PSA y facilita el análisis de procesos de fibrilación que ocurren durante el

proceso de separación de la sonda. Además, el uso de un microscopio acoplado al equipo de medida, texturómetro, permite el análisis de los diferentes procesos que ocurren durante el ensayo.^{134,135}

A partir de estos estudios durante el ensayo de *probe tack* se diferencian cuatro etapas principalmente (Figura I.28):

- (1) Etapa de unión con la superficie del sustrato (compresión)
- (2) Primera etapa de separación de la unión donde tiene lugar la aparición del proceso de fallo adhesivo a través de la formación de cavidades o grietas en la interfaz (tensión, pequeña deformación)
- (3) Segunda etapa de separación de la unión donde se produce la formación de cavidades alargadas en la dirección normal al plano de la película de PSA (tensión, gran deformación)
- (4) Etapa final de separación de la unión que puede ser formación de fibrilación (fallo cohesivo, es decir el adhesivo se encuentra en ambas superficies) o por fallo de adhesivo, la sonda queda limpia de adhesivo.

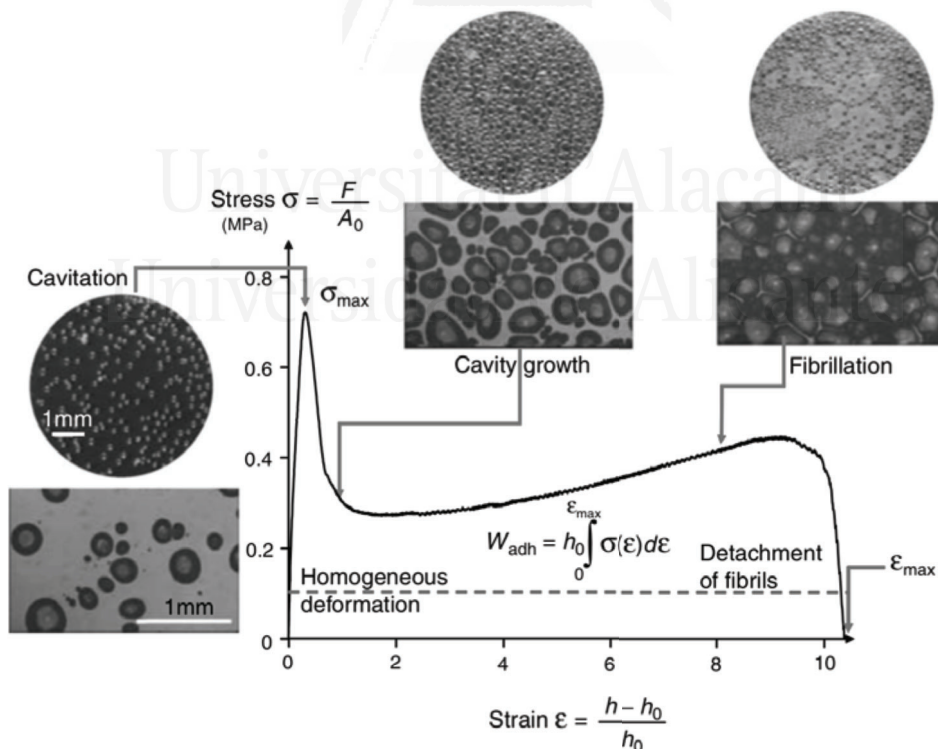


Figura I.28. Ejemplo de una curva esfuerzo-deformación obtenida en el ensayo de *probe tack*. Secuencia de etapas de deformación producidas durante el ensayo de *probe tack*.¹³⁴

De las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas durante el ensayo de *probe tack* se obtiene información muy valiosa que incluye el esfuerzo máximo, σ_{\max} , la extensión máxima (ϵ_{\max}) y el trabajo de adhesión W_{adh} , definido como el área debajo de la curva esfuerzo-deformación.

1.2.5.2. Medidas de resistencia al esfuerzo de pelado en PSAs¹³⁹

Desde un punto de vista industrial, la resistencia al esfuerzo de pelado en los PSA es un dato muy importante, ya que se emplea para su clasificación. Generalmente, los PSA se clasifican según su valor de fuerza de pelado en permanentes o reposicionables. Czech propuso los valores de fuerza de pelado a 180° que se recogen en la Tabla I.6 para establecer la clasificación de 5 grados de PSA.¹⁴⁰

Tabla I.6. Clasificación de PSAs según los valores de fuerza de pelado a 180°.

Grado PSA	Fuerza de pelado a 180° (N/2.5 cm)
Excelente permanente	>14
Permanente	10-14
Semi-reposicionable	6-8
Reposicionable	2-4
Excelente reposicionable	<1

La fuerza de pelado en un PSA se ve afectada por los siguientes factores: espesor de adhesivo, su composición, la naturaleza del sustrato al que va a unirse, la temperatura, presión ejercida durante el proceso de unión, de la naturaleza del *carrier*, etc.¹⁴¹

La fuerza de pelado de un PSA se puede evaluar mediante diferentes tipos de ensayo incluyendo el pelado a 180°, el pelado a 90°, *drum peel* y pelado en T (Figura I.29). Pero sin lugar a dudas, el ensayo de pelado a 180° es uno de los más empleados para evaluar la fuerza de pelado de cintas adhesivas y etiquetas. Los métodos estándar usados habitualmente para las medidas de fuerza de pelado de un PSA se resumen en la Tabla I.7. En todos los ensayos, la muestra es adherida a la superficie del sustrato (generalmente acero inoxidable) sin burbujas de aire y es presionada haciendo pasar un

rodillo de goma con peso constante. Después de un tiempo concreto la muestra se coloca en una maquina de ensayos universal y se realiza el ensayo concreto.

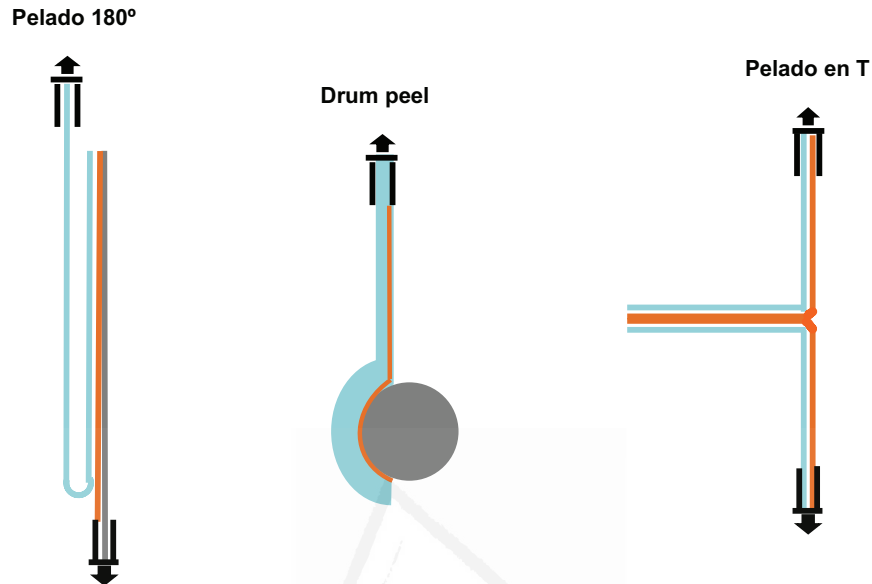


Figura I.29. Esquema general de diferentes métodos empleados para la evaluación de la fuerza de pelado de un PSA.

El tipo de fallo obtenido después de realizar la separación de la unión se evalúa visualmente, y se clasifica en fallo de cohesión del adhesivo, fallo de adhesión, stick-slip y fallo de cohesión del sustrato (Figura I.30). Algunos PSAs dejan residuo de adhesivo en ambos lados de la unión (fallo de cohesión del adhesivo). Si el adhesivo no se encuentra suficientemente anclado al *carrier* puede transferirse al sustrato produciendo fallo de adhesión sobre el *carrier*. Un tipo de fallo particular es el que se conoce comúnmente como stick-slip. En este caso particular de tipo de fallo de unión adhesiva, el crecimiento de grieta es discontinuo, la grieta no se propaga en el adhesivo sino que lo hace hacia el exterior de la unión, de modo que a cada fractura le sigue deformación del material, completándose en ciclos. Si el adhesivo no se encuentra suficientemente anclado al sustrato se obtiene fallo de adhesión sobre el sustrato. Por último, se puede producir la ruptura del *carrier* o cuando la unión con el sustrato es tan fuerte que es capaz de romperlo se obtiene fallo de cohesión del sustrato.

Tabla I.7. Métodos normalizados de medida de fuerza de pelado de PSAs.

Organización	Método	Ángulo (°)	Velocidad cruceta	Tiempo de unión
ASTM	D903	180	12 in./min	Abierto
ASTM	D1000	180	12 in./min	20 min
ASTM	D2860	90	Estático	3 min
ASTM	D3330	180	12 in./min	<1 min
TLMI	L-IA 1	180	12 in./min	Abierto
PSTC	1	180	12 in./min	<1 min
PSTC	2	90	12 in./min	<1 min
PSTC	3	180	12 in./min	<1 min
PSTC	14	90	Estático	3 min
FINAT	FTM 1	180	300 mm/min	20 min, 24h
FINAT	FMT 2	90	300 mm/min	20 min, 24h
AFERA	4001	180	300 mm/min	10 min

^a PSTC, Pressure sensitive tape council; ASTM, American society of testing materials; TLMI, Tag and label manufactures institute; FINAT, European association of the self-adhesives, labeling industry; AFERA, Association des fabricants de Rubans, Auto-adhesifs.

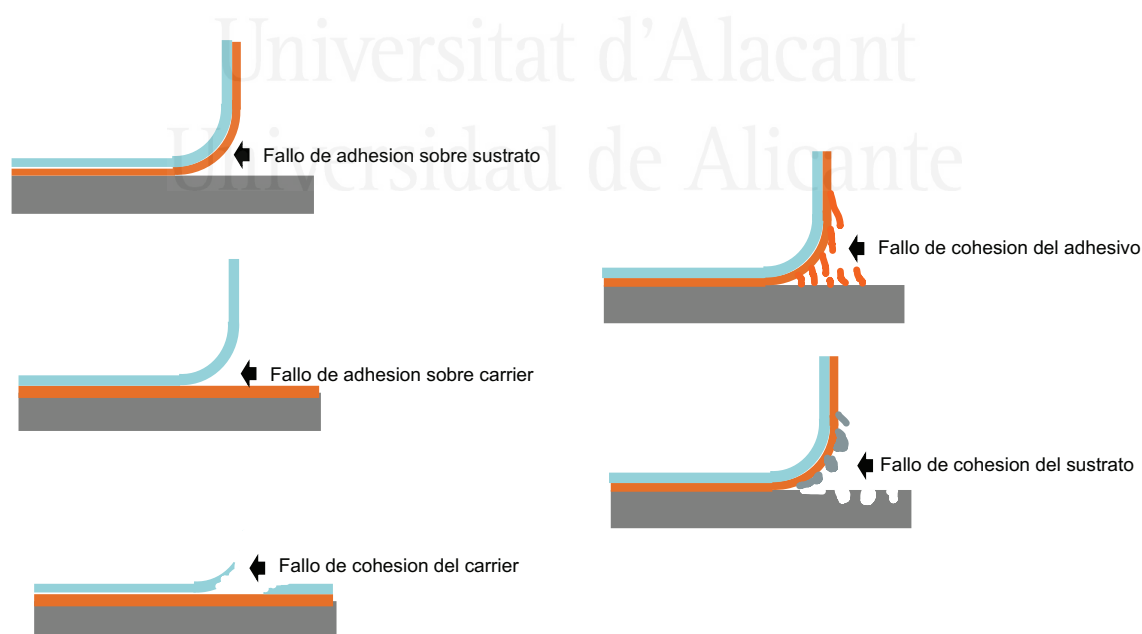


Figura I.30. Esquema general de los tipos de fallo obtenidos durante el ensayo de pelado de un PSA.

I.2.5.3. Medidas de la resistencia al esfuerzo en cizalla¹⁴²

La resistencia al esfuerzo en cizalla, es uno de los test característicos de PSAs. Este tipo de ensayo se realiza en modo estático estandarizado. Las normas estándar utilizadas son ASTM D3654, PSTC-7, FTM 8 y AFERA-4012. El método consiste en colocar la cinta adhesiva (PSA sobre *carrier*) sobre una placa de acero inoxidable púldo de dimensiones estándar. Para realizar la unión se usa un rodillo recubierto de caucho de peso conocido (2 kg) para generar una presión constante. Transcurrido cierto tiempo después de realizar la unión se coloca verticalmente en un equipo especial. En el extremo opuesto de la muestra se cuelga una pesa de 500-1000 g (Figura I.31). Se mide el tiempo que tarda en caer la pieza, es decir el tiempo que dura la unión adhesiva hasta que se produce el fallo de adhesión. Hay que tener en cuenta que la resistencia al esfuerzo en cizalla de un PSA depende de factores como temperatura,^{143, 144} la carga usada,^{144,145} el peso molecular y estructura del PSA,^{146, 147} composición química,¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ y grado de reticulación.¹⁵¹

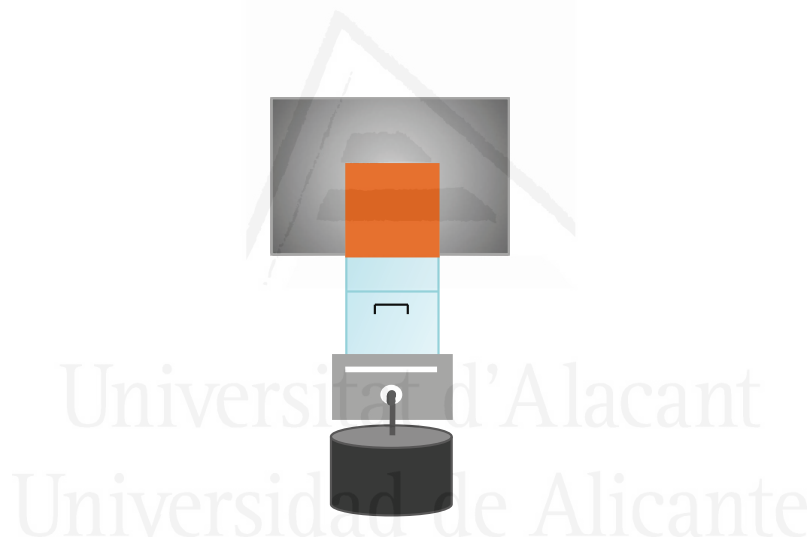


Figura I.31. Esquema general del ensayo de cizalla de un PSA.

I.3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE LOS ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN BASADOS EN POLIURETANOS

Como se ha comentado en apartados anteriores de la tesis doctoral, los adhesivos sensibles a la presión (PSAs) son materiales poliméricos que pueden formar una unión física inmediata con otro material aplicando una pequeña presión durante un periodo corto de tiempo. Las cintas adhesivas fueron los primeros productos fabricados con adhesivos sensibles a la presión que se emplearon por primera vez en 1840. Más tarde se fabricaron

las primeras etiquetas y películas protectoras, que aparecieron en el mercado en 1930 y 1940 respectivamente.¹⁵²

Los requisitos técnicos de un PSA son poseer buena pegajosidad, baja temperatura de transición vítrea y un buen balance entre adhesión y cohesión. Los PSAs presentan un comportamiento viscoelástico debido a la existencia de un componente viscoso (que permite un buen mojado del sustrato para generar un buen contacto con el sustrato al que se une) y un componente elástico (para soportar los esfuerzo de cizalla y de pelado durante la separación de la unión adhesiva); por esta razón las propiedades viscoelásticas de los PSAs deben ser cuidadosamente diseñadas. Los copolímeros con estructura segmentada se usan comúnmente para controlar las propiedades viscoelásticas de los PSA debido a que la fase rígida imparte las propiedades elásticas y la fase flexible imparte las propiedades viscosas. En este sentido, los poliuretanos termoplásticos (TPUs) pueden ser polímeros versátiles de buen potencial para la fabricación de PSAs.

En comparación con los PSAs de cauchos o acrílicos, los PSAs basados en poliuretano son más hidrofílicos. Además, son biocompatibles con la piel, por lo que se prefieren en aplicaciones médicas. La principal limitación que presentan los PSAs de poliuretano es su baja pegajosidad y limitada fuerza de pelado comparada con otros PSAs. A pesar de que los adhesivos de poliuretano no presentan inherentemente las propiedades de adhesión características de los PSAs, los PSAs basados en poliuretano se conocen y se usan desde hace algún tiempo.¹⁵³ Una forma sencilla de impartir pegajosidad a los PSAs de poliuretano es la adición de resinas, siendo las más empleadas las resinas de colofonia, las resinas de cumarona-indeno, las resinas de hidrocarburo y las resinas de politerpeno. También es habitual adicionar un plastificante a la formulación de los PSAs de poliuretano para mejorar la fluidez y disminuir la viscosidad. Sin embargo, estas formulaciones presentan migraciones de la resina y plastificante a la superficie al transcurrir el tiempo desde que se realiza la unión adhesiva. En este caso no se pueden separar con facilidad sin producir daños sobre el sustrato al que se ha aplicado.^{154,155}

Otro modo de impartir pegajosidad al poliuretano es con el uso de alcoholes monosustituídos de bajo peso molecular y/o baja relación NCO/OH, que presentan un grado de entrecruzamiento muy bajo.^{156,157} Estos PSAs de poliuretano poseen excelente tack pero muy baja cohesión y, además, presentan importantes fracciones de cadenas de bajo peso molecular que son susceptibles a migrar a la superficie del PSA, deteriorando la estabilidad de la adhesión con el tiempo. Nakamura y colaboradores¹⁵⁸ propusieron otra estrategia para mejorar la cohesión de PSAs de poliuretano que consistía en la adición de

diferentes cantidades de agente de entrecruzamiento a un prepolímero de uretano con baja relación NCO/OH, pero la pegajosidad se sacrificaba.

La forma habitual de preparar PSAs de poliuretano se basa en emplear polioles de tipo poliésteres o poliéteres de diferentes pesos moleculares (2000-4000 g/mol) y funcionalidad 2-3,¹⁵⁹ aunque también se han desarrollado formulaciones de PSAs de poliuretanos basadas en polioles insaturados que mejoran las propiedades mecánicas del PSA y la resistencia a la hidrólisis.^{160,161} El inconveniente de estos adhesivos es su sensibilidad a la oxidación por el doble enlace carbono-carbono. Otra forma de reticulación para mejorar la cohesión de las formulaciones de PSAs de poliuretano obtenidos con polioles insaturados consiste en realizar un post-curado con haces de electrones. Singh y colaboradores¹⁶² mostraron que aumentando la cantidad de resina y de agente reticulante y realizando un post-curado con haces de electrones, se producía una mejora en las propiedades adhesivas de los PSAs de poliuretano. Baron y colaboradores¹⁶³ estudiaron el efecto la estructura del poliuretano sintetizado con α,α' -di-hidroxil poli(*n*-butil acritalo) sobre las propiedades del PSA y observaron que la pegajosidad aumentaba conforme crecía de la cadena polimérica.

También se ha patentado formulaciones de PSAs de poliuretanos que reticulan con humedad. Consisten en prepolímeros con una funcionalidad de isocianatos entre 2 y 3 que reaccionan con la humedad ambiental, pero presentan la desventaja de no ser reversibles.¹⁶⁴ En los últimos años, se ha llevado a cabo la síntesis de PSAs de poliuretano funcionalizados con grupos silano (SPU PSAs) que son capaces de reaccionar con la humedad.^{165,166} Para la síntesis de los SPU PSAs se emplearon polipropileno glicoles (PPGs) de pesos moleculares 1000, 2000, 3000 g/mol, politetrametilen glicol (PTMG) de peso molecular 2000 g/mol o mezclas PPG/PTMG como segmentos flexibles y MDI como isocianato, dando lugar a PSAs con una alta estabilidad térmica (>250 °C) y buenas propiedades adhesivas.

Recientemente, las dispersiones acuosas de poliuretanos han adquirido relevancia en parte debido a la problemática medioambiental y las restricciones medioambientales derivada del uso de disolventes orgánicos. Sin embargo, las formulaciones de PSAs de poliuretano en base acuosa muestran baja mojabilidad, baja viscosidad y, en comparación con adhesivos en base solvente o 100% sólidos, presentan una menor estabilidad mecánica, térmica y química, necesitan mayor tiempo de secado y muestran menor adhesión. Por ello, se prefiere el uso de PSAs acrílicos. Se han realizado numerosos esfuerzos para aumentar la pegajosidad de los PSAs de poliuretano en base agua aunque

se sacrifica su cohesión. La forma habitual de aumentar la cohesión de los PSAs de poliuretano consiste en el uso de agentes de entrecruzamiento, generalmente adicionando 3-5% de isocianato de funcionalidad mayor a 2.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Por otra parte, se han preparado PSAs hidrofílicos a partir dispersiones acuosas de poliuretano modificadas con polietilenglicol (PEG) que presentan adecuadas propiedades adhesivas para su uso en aplicaciones médicas.¹⁷⁰

Akram y colaboradores¹⁷¹ han estudiado la influencia del peso molecular de los polioles empleados en dispersiones acuosas de poliuretanos sintetizados usando mezclas PPGs de diferentes pesos moleculares y polibutadieno terminado en hidroxilo (HTPB) en las propiedades adhesivas del PSAs. Encontraron que al aumentar el peso molecular de la PPG se producía un aumento del módulo de elástico, mientras que el aumento del contenido en HTPB producía un aumento de la adhesión inicial o tack. Además, estudiaron la influencia del contenido en segmentos flexibles en dispersiones acuosas de poliuretanos sintetizados usando mezclas PPGs y HTPB y, HMDI y BD como segmento rígido. Observaron una disminución de la pegajosidad con el aumento de segmentos rígidos, observándose un mayor valor de pegajosidad cuando se empleaba PPG de peso molecular 3000 g/mol e incrementando la concentración de HTPB.¹⁷² En otro estudio llevado a cabo por los mismos autores, estudiaron el uso de IPDI en el mismo sistema de dispersiones acuosas de poliuretanos variando el contenido en segmentos rígidos entre 28 y 67%, y encontraron que el contenido en segmentos rígidos determina las propiedades finales de los PSAs.¹⁷³ En otro estudio más reciente, Akram y colaboradores¹⁷⁴ estudiaron la morfología de estos sistemas empleando microscopía de fuerza atómica, no encontraron una correlación entre los dominios cristalinos de esferulitas y las propiedades adhesivas, aunque si encontraron que un aumento del peso moléculas de HTPB producía una disminución de las propiedades adhesivas del PSA.

Durante los últimos años ha aumentado el interés por el empleo de sistemas híbridos para mejorar las propiedades finales de los PSAs de poliuretano. López y colaboradores¹⁷⁵ prepararon PSA híbridos acrílico/poliuretano mediante polimerización radicalaria en miniemulsión, usando distintos dioles como extendedores de cadena. El uso de bisfenol A como extendedor de cadena producía una buena resistencia a cizalla, como consecuencia del aumento de la reticulación y una mejora en las propiedades viscoelásticas. En otro estudio más reciente, los mismos autores encontraron que un aumento de la concentración del agente de transferencia de cadena aumenta la pegajosidad como resultado de una mayor movilidad de las cadenas y, por tanto, a la existencia de un menor contenido en gel.¹⁷⁶ Adicionalmente, Degrani-Contraires y colaboradores¹⁷⁷ proponen diversas

estrategias para la síntesis de PSAs híbridos acrílico/poliuretano injertando monómero reactivo en la cadena del prepolimero acrílico.

I.4. MOTIVACIÓN DEL TRABAJO DE TESIS Y OBJETIVOS GENERALES

Existen pocas patentes y los pocos trabajos de investigación sobre PSAs de poliuretano, pero la demanda de adhesivos sensibles a la presión con buen control de propiedades y buen balance cohesión-adhesión siguen siendo el motor para el desarrollo de formulaciones de PSAs de poliuretano mejoradas.

Una vez realizar la revisión bibliográfica se llega a la conclusión de que los adhesivos de poliuretanos pueden ser buenos candidatos para formular PSAs por su buena mojabilidad en un gran número de sustratos, por su naturaleza polar, por su permeabilidad al oxígeno y agua, y sobre todo, por su versatilidad para relacionar su estructura con sus propiedades. Durante los últimos años ha aumentado el interés por el empleo de sistemas híbridos para mejorar las propiedades finales de los PSAs, y las últimas tendencias llevan al empleo de dispersiones acuosas de poliuretano, que desde el punto de vista económico aumenta los costes de procesado y requieren el uso de agentes de entrecruzamiento, temperatura y/o radiación UV para aumentar su cohesión. Esta tesis se plantea como una alternativa distinta basada en la síntesis de PSAs de poliuretano termoplásticos, 100% sólidos; siendo el reto un buen balance entre las propiedades de pegajosidad, pelado y cizalla, así como de adhesión y cohesión. Hasta donde conocemos no se conoce ningún trabajo de investigación que contemple el estudio de la relación estructura-propiedades en PSAs de poliuretano termoplástico.

En base a los antecedentes expuestos, a la escasez de bibliografía científica sobre PSAs de poliuretano y teniendo en cuenta la versatilidad de los poliuretanos termoplásticos para modificar sus estructuras y propiedades, principalmente las propiedades adhesivas, en esta tesis doctoral se plantean los siguientes objetivos:

- i. Síntesis de PSAs de poliuretano termoplástico (TPU PSAs) partiendo de un sistema modelo MDI + PPG + BD, empleando método del prepolimero
- ii. Síntesis de TPU PSAs usando mezclas de polioles, con distinto peso molecular, estudiando las propiedades de los PSAs obtenidos
- iii. Estudiar la influencia de la variación del contenido en segmentos rígidos en las propiedades de los TPU PSAs

- iv. Mejorar el balance entre cohesión y adhesión de los TPUs PSAs mediante empleo de mezclas de TPUs con distintas propiedades

I.5. ESTRUCTURA DE LA TESIS

Teniendo en cuenta los objetivos planteados en el apartado anterior de la tesis doctoral, la tesis doctoral se ha estructurado en siete capítulos que se describen a continuación.

Capítulo I. Introducción

En este capítulo de la tesis doctoral se repasan los conceptos básicos de los poliuretanos termoplásticos y de los adhesivos sensibles a la presión, se realiza una revisión bibliográfica sobre el estado del arte de adhesivos sensibles a la presión de poliuretano, y se expone la motivación y objetivos del trabajo de tesis doctoral.

Capítulo II. Materiales y técnicas experimentales

En este capítulo de la tesis se describe la parte experimental del trabajo realizado. En primer lugar, se realiza una descripción detallada de los materiales empleados para la síntesis de los poliuretanos termoplásticos. A continuación, se describe con detalle el método de síntesis de los poliuretanos termoplásticos, así como las técnicas experimentales empleadas para su caracterización.

Capítulo III. Adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretano termoplásticos. Influencia del uso de mezclas de polioliol de distinto peso molecular

En este capítulo de la tesis doctoral, se sintetizan adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos (TPU PSAs) utilizando el método del prepolímero, empleando diisocianato de 4,-4'-metilendifenilo (MDI), 1,4-butanodiol (BD) y mezclas de polipropilén glicoles (PPGs) de diferentes pesos moleculares (1000 y 2000 Da). En este capítulo se demuestra que se pueden obtener TPU PSAs mediante un diseño adecuado de la estructura segmentada del poliuretano termoplástico.

Capítulo IV. Adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretano termoplásticos. Influencia del contenido en segmentos rígidos

En este capítulo de la tesis doctoral se lleva a cabo una nueva estrategia más sencilla para sintetizar PSAs de poliuretano termoplástico (TPU PSAs), que consiste en fijar la relación $NCO/OH = 1.10$ y variar el contenido de segmentos rígidos mezclando PPGs de alto y bajo peso molecular. Para mejorar la adhesión final sin sacrificar la pegajosidad, se

modificó el contenido en segmentos rígidos entre 12.5 y 38.7% empleando diferentes cantidades de mezclas de polioles, manteniendo constante la relación $NCO/OH = 1.1$, y se evaluó su adhesión a diferentes sustratos metálicos y poliméricos.

Capítulo V. Caracterización de adhesivos sensibles a la presión obtenidos con mezclas de poliuretano termoplásticos

En este capítulo de la tesis doctoral se mejora el balance de las propiedades de adhesión y cohesión de los TPUs PSAs empleando como estrategia la mezcla de dos poliuretanos termoplásticos en diferentes proporciones, uno con buena cohesión, pero escasa pegajosidad, y otro con excelente pegajosidad y mala cohesión.

Capítulo VI. Conclusiones

Este capítulo de la tesis doctoral expone las conclusiones generales del trabajo realizado durante la realización.

Capítulo VII. Investigación futura

Este capítulo de la tesis doctoral se proponen distintos aspectos que quedan abiertos para investigaciones futuras sobre el campo de adhesivos sensibles a la presión de poliuretano.

Anexos

En el anexo se incluyen los resultados experimentales de la caracterización de cada uno de los TPU PSAs utilizados en el trabajo de tesis doctoral.

I.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, 1^a ed.; John Wiley and Sons, Inc.; New Jersey, 2015, pp 1–10.
- [2] Wurtz, A.; Liebigs, J. *J. Ann. Chem.* **1849**, *71*, 326–342.
- [3] Hepburn, C. *Polyurethane elastomers*, 2^a ed.; Elsevier applied science; New York, 1992, pp 1–15.
- [4] Bayer, O.; Rinke, H.; Siefken, W.; Ortner, L.; Schild, H. Ger. Patent (to I.G. Farbenindustrie) 728981, **1942**.
- [5] Collins, A. M.; U.S. Patent (to du Pont) 1967861, **1934**.
- [6] Bayer, O. *Angew. Chem.* **1947**, *A59*, 257–272.
- [7] Bayer, O.; Müller, E.; Petersen, S.; Piepenbrink, H.P.; Windemuth, E. *Rubb. Chem. Technol.* **1950**, *23*, 812–818.
- [8] Christ, A. E.; Hanford, W. E. U.S. Patent (to du Pont) 233639, **1940**.
- [9] Brit. Patent (to ICI) 580 524, 1940, Brit. Patent 574 134, **1942**.
- [10] Pinten, P. Ger. Patent (to A.G. Dynamit) 932 633, **1943**.
- [11] Pizzi, A.; Mittal K. L. *Handbook of adhesive technology*, 2^a ed.; Marcel Dekker, New York, 2003, Cap 34, pp 405–429.
- [12] Mark, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3^a ed.; Wiley-Interscience; 2004, Vol 4, pp 26–72.
- [14] Engels, H.-W.; Pirkl, H.-G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9422–9441.
- [15] Szycher, M. *Szycher's Handbook of polyurethanes*. 2^a ed. CRC Press. Boca Raton, 2013, Cap 1, pp 1–12.
- [16] Buckley, C. P.; Prisacariu, C.; Martin, C. *Polymer.* **2010**, *51*, 3213–3224.
- [17] Li, S.; Jose, J.; Bouzidi, L.; Leao, A. L.; Narine, S. S. *Polymer.* **2014**, *55*, 6764–6765.
- [18] Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 1^a ed.; Rapra Technology Limited; Shawbury UK, 2005.
- [19] Datta, J.; Kasprzyk, P. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58*, E14–E35.
- [20] Brown, D. W.; Lowry, R. E.; Smith, L. E. *Macromolecules.* **1980**, *13*, 248–252.
- [21] Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilkes, G. L. *Polymer.* **2015**, *58*, A1–A36.
- [22] Hepburn, C. *Iran. J. Polym. Sci.* **1992**, *1*, 84–110.
- [23] Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.

- [24] Devendra, R.; Edmonds, N. R.; Söhnel, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *366*, 126–139.
- [25] Bloodworth, A. J.; Davies, A. G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 5238–5244.
- [26] Alsarraf, J.; Ammar, Y. A.; Robert, F.; Cloutet, E.; Cramail, H.; Landais, Y. *Macromolecules.* **2012**, *45*, 2249–2256.
- [27] Coutelier, O.; El Ezzi, M.; Destarac, M.; Bonnette, F.; Kato, T.; Baceiredo, A.; Sivasankarapillai, G.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 605–608.
- [28] Sardon, H.; Chan, J. M. W.; Ono, R. J.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3547–3550.
- [29] Alsarraf, J.; Robert, F.; Cramail, H.; Landais, Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 904–907.
- [30] Caraculacu, A. A.; Coseri, S. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 799–851.
- [31] Sardon, H.; Pascual, A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Cramail, H.; Hedrick, J. L. *Macromolecules.* **2015**, *48*, 3153–3165.
- [32] Oertel, G. *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Applications, Properties*, 2a ed.; Hanser: Munich, 1993, pp 7–116.
- [33] Li, Y.; Ren, Z.; Zhao, M.; Yang, H.; Chu, B. *Macromolecules.* **1993**, *26*, 612–622.
- [34] Yilgör, E.; Yilgör, I.; Yurtsever, E. *Polymer.* **2002**, *43*, 6551–6559.
- [35] Sheth, J. P.; Klinedinst, D. B.; Wilkes, G. L.; Iskender, Y.; Yilgör, I. *Polymer.* **2005**, *46*, 7317–7322.
- [36] Yilgör, I.; Yilgör, E. *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 487–510.
- [37] Klinedinst, D. B.; Yilgör, E.; Yilgör, I.; Beyer, F. L.; Sheth, J. P.; Wilkes, G. L. *Rubber Chem. Technol.* **2005**, *78*, 737–753.
- [38] Das, S.; Cox, D. F.; Wilkes, G. L.; Klinedinst, D. B.; Yilgör, I.; Yilgör, E. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2007**, *46*, 853–875.
- [39] Aneja, A.; Wilkes, G. L. *Polymer* **2003**, *44*, 7221–7228.
- [40] Tsiotas, A. A. The role of the chain extender on the phase behaviour and morphology of high hard block content thermoplastic polyurethanes: thermodynamics e structures e properties. Thesis, The University of Manchester; 2012.
- [41] Barikani, M.; Hepburn, C. *Cell. Polym.* **1987**, *6*, 29–36.
- [42] Sheth, J. P.; Aneja, A.; Wilkes, G. L.; Yilgör, E.; Atilla, G. E.; Yilgör, I. *Polymer.* **2004**, *45*, 6919–6932.
- [43] Yilgör, E.; Atilla, G. E.; Ekin, A.; Kurt, P.; Yilgör, I. *Polymer* **2003**, *44*, 7787–7793.

- [44] Ertem, S. P.; Yilgör, E.; Kosak, C.; Wilkes, G. L.; Zhang, M. Q.; Yilgör, I. *Polymer* **2012**, *53*, 4614–4622.
- [45] Hernandez, R.; Weksler, J; Padsalgikar, A.; Choi, T.; Angelo, E.; Lin, J. S. *Macromolecules*. **2008**, *41*, 9767–9776.
- [46] Versteegen, R. M; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromolecules*. **2005**, *38*, 3176–3184.
- [47] Yilgör, I.; Eynur, T.; Yilgör, E.; Wilkes, G. L. *Polymer*. **2009**, *50*, 4432–4437.
- [48] Prisacariu, C.; Scortanu, E. *High Perform. Polym.* **2011**, *23*, 3081–3083.
- [49] Zhengmian, C.; Mingqiang, Z.; Hudson, A. G.; Orlor, B. E.; Moore, R. B.; Wilkes, G. *Polymer*. **2013**, *54*, 6910–6917.
- [50] Das, S.; Yilgör, I.; Yilgör, E.; Inci, B.; Tezgel, O.; Beyer, F. L. *Polymer*. **2007**, *48*, 290–301.
- [51] Yilgor, I.; Mather, B. D.; Unal, S.; Yilgor, E.; Long, T. E. *Polymer*. **2004**, *45*, 5829–5836.
- [52] Yilgor, E.; Isik, M.; Yilgor, I. *Macromolecules*. **2010**, *43*, 8588–8593.
- [53] Yilgor, I.; Yilgor, E.; Das, S.; Wilkes, G. L. *J. Polym. Sci. Part. B Polym. Phys.* **2009**, *47*, 471–483.
- [54] Yilgor, I.; Eynur, T.; Bilgin, S.; Yilgor, E.; Wilkes, G. L. *Polymer*. **2011**, *52*, 266–274.
- [55] Klinedinst, D. B.; Yilgor, E.; Yilgor, I.; Beyer, F. L.; Wilkes, G. L. *Polymer*. **2005**, *46*, 10191–10201.
- [56] Jewrajka, S. K.; Yilgor, E.; Yilgor, I.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2009**, *47*, 38–48.
- [57] O'Sickey, M. J.; Lawrey, B. D.; Wilkes, G. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 229–243.
- [58] O'Sickey, M. J.; Lawrey, B. D.; Wilkes, G. L. *Polymer*. **2002**, *43*, 7399–7408
- [59] Ionescu, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, First ed.; Rapra Technology Limited: Shawbury, United Kingdom, 2005.
- [60] Odarchenko, Y. I.; Sijbrandi, N. J.; Rosenthal, M.; Kimenai, A. J.; Mes, E. P. C.; Broos, R. *Acta Biomater.* **2013**, *9*, 6143–6149.
- [61] Sijbrandi, N.J.; Kimenai, A.J.; Mes, E. P. C.; Broos, R.; Bar, G.; Rosenthal, M. *Macromolecules*. **2012**, *45*, 3948–3961.
- [62] Sijbrandi, N. J.; Kimenai, A. J.; Mes, E. P. C.; Broos, R.; Bar, G.; Rosenthal, M. *Polymer*. **2012**, *53*, 4033–4044.
- [63] Velankar, S.; Cooper, S. L. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 9181–9192.
- [64] Velankar, S.; Cooper, S. L. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 382–394.
- [65] Velankar, S.; Cooper, S. L. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 395–403.

- [66] Saralegi, A.; Rueda, L.; Fernandez-d'Arlas, B.; Mondragon, I.; Eceiza, A.; Corcuera, M. A. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 106–115.
- [67] Biemond, G. J. E, Gaymans, R. J. J. *Mater. Sci.* **2010**, *45*, 158–167.
- [68] Anónimo. Glossary of terms. Test methods for pressure sensitive adhesive tapes. Pressure Sensitive Adhesive Tape Council; 1996 [http://www.pstc.org/i4a/pages/index.cfm?pageID=3336\(1 pp\)](http://www.pstc.org/i4a/pages/index.cfm?pageID=3336(1%20pp)) [accessed October 2014].
- [69] Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P. *Innovations in Pressure-Sensitive Adhesive Products*. First ed.; A Smithers Group Company: Shawbury, 2016.
- [70] Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P. Pressure-sensitive adhesive hydrogels and moisture absorbents. En *Innovations in Pressure-Sensitive Adhesive Products*. First ed.; Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P., Eds.; A Smithers Group Company: Shawbury, 2016; Cap. 2, pp 7–14.
- [71] Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P. Electroconducting pressure-sensitive adhesives based on polyelectrolyte complexes. En *Innovations in Pressure-Sensitive Adhesive Products*. First ed.; Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P., Eds.; A Smithers Group Company: Shawbury, 2016; Cap. 5, pp 45–54.
- [72] Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P. Smart thermoswitchable pressure-sensitive adhesive hydrogels and moisture absorbents. En *Innovations in Pressure-Sensitive Adhesive Products*. First ed.; Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P., Eds.; A Smithers Group Company: Shawbury, 2016; Cap. 3, pp 15–26.
- [73] Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P. Applications of innovative adhesive in the form specific products. En *Innovations in Pressure-Sensitive Adhesive Products*. First ed.; Feldstein, M. M.; Moscalets, A. P., Eds.; A Smithers Group Company: Shawbury, 2016; Cap. 8, pp 75–112.
- [74] Benedek, I. Chemical composition of PSAs. En *Pressure-sensitive adhesives and applications*. Second ed.; Benedek, I. Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004; Cap. 5, pp 161–233.
- [75] Krecenski, H. A.; Johnson, J. F.; Temin, S. C. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1986**, *C26*, 143–182.
- [76] Martín-Martínez, J. M. Rubber-based Pressure-sensitive adhesives. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Technology of pressure-sensitive adhesives and products*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 2, pp 1–58.
- [77] Hu, Y.; Paul, C. W. Block copolymer based Hot-Melt Pressure-sensitive adhesives. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Technology of pressure-sensitive adhesives and products*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 3, pp 1–45.

- [78] Willenbacher, N.; Lebedeva, O. V. Polyisobutene- based Pressure-sensitive adhesives. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Technology of pressure-sensitive adhesives and products*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 4, pp 1–18.
- [79] Foreman, P. B. Acrylic adhesives. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Technology of pressure-sensitive adhesives and products*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 5, pp 1–60.
- [80] Bauer, W. 1933. Klebstoff (adhesive). German Patent 575,327 assigned to Röhm & Haas.
- [81].
- [82] Lin, S. B.; Durfee, L. D.; Knott, A. A.; Scharlau II, G. K. Silicone pressure-sensitive adhesives. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Technology of pressure-sensitive adhesives and products*. 1st ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 6, pp 1–26.
- [83] Good R. J., Chaundry M. K., van Oss C. J. Theory of adhesive forces across interfaces 2. Interfacial hydrogen bonds and acid/base phenomena as factors enhancing adhesion. En *Fundamentals of Adhesion*. First ed.; Lee, L.-H. Ed.; Plenum Press: New York, 1991, Cap. 4, pp 153–172.
- [84] Good R. J., Chaundry M. K.. Theory of adhesive forces across interfaces 1. The Lifshitz – van der Waals forces of interactions and adhesion. En *Fundamentals of Adhesion*. 1st ed.; Lee, L.-H. Ed.; Plenum Press: New York, 1991, Cap. 3, pp 137–152.
- [85] Chaundry M. K. *Mater. Sci. Eng.* **1996**, *R16*, 97–159.
- [86] Taghizadeh, S. M.; Mirzadeh, H.; Barikani, M.; Yousefi, M. *Iran. Polym. J.* **2007**, *16*, 279–285.
- [87] Kenney, J. F.; Haddock, T. H.; Sun, R. L.; Parreira, H. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *45*, 355–361.
- [88] Taghizadeh, S. M.; Diba G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 411–418.
- [89] Taghizadeh, S. M.; Lahootifard, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2987–2991.
- [90] Yarusso, D. J. Effect of rheology on PSA performance. En *Adhesion Science and Engineering: The mechanism of adhesion*. Dillard, D. A.; Pocius, A. V. Eds.; Elsevier: Netherlands, 2002, Cap. 13, pp 499–434.
- [91] Zosel, A. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263*, 541–553.
- [92] Toyama, M; Ito, T.; Nukatsuka, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 3495–3502.
- [93] Soboleva, O. A.; Semakov, A. V.; Antonov, S. V.; Kulichikhin, V. G. Surface phenomena on a solid-liquid interface and rheology of pressure sensitive. En *Handbook of pressure-sensitive*

adhesives and products. Fundamentals of pressure sensitivity. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 1, pp 1–17.

[94] Petrie, E. Theories of adhesion. En *Handbook of adhesive and sealants*. 2nd ed.; Petrie, E. Ed.; McGraw-Hill: New York, 2000; Cap. 2, pp 49–59.

[95] Feldstein, M. M. Molecular nature of pressure sensitive adhesion. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Fundamentals of pressure sensitivity*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 10, pp 1–43.

[96] Satas, D. *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology*, 3rd ed.; Satas, D. Ed.; Satas & Associates: Warwick, 1999.

[97] Benedek I. Chemical basis of pressure sensitive products. En *Developments in Pressure-Sensitive Products*. 2nd ed.; Benedek I. Ed.; CRC Taylor and Francis group: Boca Raton, 2006; Cap. 5, pp 145–224.

[98] Benedek I. Physical basis of pressure sensitive products, En *Developments in Pressure-Sensitive Products*. 2nd ed.; Benedek I. Ed.; CRC Taylor and Francis group: Boca Raton, 2006; Cap. 3, pp 55–118.

[99] Feldstein, M. M. Molecular fundamentals of pressure-sensitive adhesion, En *Developments in Pressure-Sensitive Products*. 2nd ed.; Benedek I. Ed.; CRC Taylor and Francis group: Boca Raton, 2006; Cap. 4, pp 119–144.

[100] Creton, C. *MRS Bull.* **2003**, 28, 434–439.

[101] Kinloch, A. J. Mechanism of adhesion. En *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*, 1st ed.; Chapman and Hall: London, 1987; Cap. 3, pp 56–100.

[102] Feldstein, M. M.; Siegel, R. A. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2012**, 50, 739–772.

[103] Benedek, I. Physical basis for the viscoelastic behavior of pressure-sensitive adhesives. En *Pressure-sensitive adhesives and Applications*. 2nd ed.; Benedek, I. Ed.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2004; Cap. 3, pp 89–145.

[104] Derail, C.; Marin, G. Role of viscoelastic behavior of pressure-sensitive adhesive in course of bonding and debonding processes. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Fundamentals of pressure sensitivity*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 4, pp 1–26.

[105] de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 572–575.

[106] Derail, C.; Cazenave, M. N.; Gibert, F. X.; Marin, G.; Kappes, N.; Lechat, J. *J. Adhes.* **2004**, 80, 1131–1151.

[107] de Gennes, P. G. *Langmuir* **1996**, 12, 4497–4500.

[108] Gent, A.; Petrich, R. P. *Proc. Roy. Soc. A* **1969**, 310, 433–448.

- [109] Kaelble, D.H. *Trans. Soc. Rheol.* **1965**, *9*, 135–163.
- [110] Poivet, S.; Nallet, F.; Gay, C.; Fabre, P. *Europhys. Lett.* **2003**, *62*, 244–250.
- [111] Yamaguchi, T.; Koike, K.; Doi, M. *Europhys. Lett.* **2007**, *77*(64002), 1–5.
- [112] Yamaguchi, T.; Morita, H.; Doi, M. *Eur. Phys. J. E. Soft Matter.* **2006**, *20*, 7–17.
- [113] Doi, M.; Yamaguchi, T. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **2007**, *145*, 52–56.
- [114] Teisseire, J.; Nallet, F.; Fabre, P.; Gay, C. *J. Adhes.* **2007**, *83*, 613–617.
- [115] Chang, E.-P. Viscoelastic properties and windows of pressure-sensitive. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Fundamentals of pressure sensitivity*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 5, pp 1–22.
- [116] Dahlquist, C. A. Adhesion fundamentals and practice. En *Processing Nottingham conferences on adhesion, Part III*; Maclaren and Sons Ltd.: London, 1966; Chap. 5, p. 134.
- [117] Kaelble, D. H. *J. Adhes.* **1969**, *1*, 102–123.
- [118] Chan, H. K.; Howard, G. J. *J. Adhe.* **1978**, *9*, 279–304.
- [120] Kraus, G.; Jones, F. B.; Marrs, G. L.; Rollmann, K. W. *J. Adhes.* **1976**, *8*, 235–258.
- [121] Class, J. B.; Chu, S. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 805–814.
- [122] Class, J. B.; Chu, S. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 815–824.
- [123] Class, J. B.; Chu, S. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 825–842.
- [124] Dale, W. C.; Paster, D. M.; Haynes, J. K. *J. Adhes.* **1989**, *31*, 1–20.
- [125] Tse, M. F. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1989**, *3*, 551–570.
- [126] Tse, M. F. *J. Adhes.* **1995**, *48*, 149–167.
- [127] Tse, M. F.; Jacob, L. *J. Adhes.* **1996**, *56*, 79–95.
- [128] Chu, S. G. En *Adhesive Bonding*. Lee, L. H. Ed.; Plenum Publishing Corp.: New York, 1991, Cap. 5, pp. 97–138.
- [129] T. K. M. Wong, Ph.D. Thesis, Council for National Academic Awards, London, 1986.
- [130] Chang, E. P. *J. Adhes.* **1991**, *34*, 189–248.
- [131] Chang, E. P. *J. Adhes.* **1997**, *60*, 233–248.
- [132] Avalon, G. A. Test Methods for pressure sensitive adhesives tapes 16th Edition; Pressure sensitive tape council (PSTC): Naperville, 2014.

- [133] Benedek, I. Test of pressure sensitive adhesives and products. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Applications of pressure sensitive products*. Fisrt ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 8, pp 1–94.
- [134] Creton, C.; Shull, K. R. Probe tack. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Fundamentals of pressure sensitivity*. Fisrt ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 6, pp 1–26.
- [135] Hamed, G. R.; Shieh, C.-H. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 1415–1425.
- [136] Lim, D.-H.; Kim, H.-J. General performance of pressure-sensitive adhesives. En *Pressure-sensitive design, theoretical aspects*. Fisrt ed.; Benedek, I.; Eds.; VSP: Utrecht,, 2006; Cap. 5.
- [137] Lakrout, H.; Sergot, P.; Creton, C. *J. Adhes.* **1999**, *69*, 307–359.
- [138] Creton, C.; Fabre, P. Tack. En *Adhesion Science and Engineering: The mechanism of adhesion*. Dillard, D. A.; Pocius, A. V. Eds.; Elsevier: Netherlands, 2002, Cap. 14, pp 537–475.
- [139] Kim, H.-J.; Lim, D.-H.; Park, Y.-J. Peel resistance. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Fundamentals of pressure sensitivity*. Fisrt ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 7, pp 1–34.
- [140] Czech, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 886–892.
- [141] Muny, R. P. Testing pressure sensitive adhesives. En *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology and Applications*. Satas, D. Ed.; Satas and Associates: Warwick, 2002, pp. 139–152.
- [142] Antonov, S. V.; Kulichikhin, V. G. Shear resistance. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Fundamentals of pressure sensitivity*. Fisrt ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Press Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 8, pp 1–18.
- [143] Kim, H.-J.; Mizumachi, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 1891–1899.
- [144] Geiss, P.L.; Brockmann, W. *J. Adhes.* **1997**, *63*, 253–263.
- [145] Kano, Y.; Akiyama, S.; Miyagi, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 727–738.
- [146] Tobing, S. D. Klein, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 2230–2244.
- [147] Krenceski, M. A.; Johnson, J. F. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *29*, 36–43.
- [148] Demartean, W.; Loutz, J. M. *Prog. Org. Coat.* **1996**, *27*, 33–44.
- [149] Park, W.-H.; Kim, S. W.; Shim, S. C.; Jeon, I. R.; Seo, K. H. *Mat. Res. Innovat.* **2003**, *7*, 172–177.
- [150] Gower, M. D.; Shanks, R. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2909–2917.
- [151] Everaerts, A.; Zieminski, K.; Nguyen, L.; Malmer., J. *J. Adhes.* **2006**, *82*, 375–387.

- [152] Czech, Z.; Hinterwaldner, R. Pressure-sensitive adhesives based on polyurethane. En *Handbook of pressure-sensitive adhesives and products. Technology of pressure-sensitive adhesives and products*. 1st ed.; Benedek I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC Taylor and Francis group: Boca Raton, 2009; Cap. 11, pp 1–21.
- [153] Satas, D. Miscellaneous polymers. En *Handbook of pressure sensitive adhesives technology*. 2nd ed; Satas, D. Ed.; Van nostrand reinhold: New York, 1989; Cap. 19 p. 523–524.
- [154] Dahl, R. *Polyurethane pressure-sensitive adhesive products and processes*. US Patent 3925283 A. 9 Diciembre de 1975.
- [155] Tushaus, L. *Pressure-sensitive adhesives based on cyclic terpene urethane resin*. US Patent 3718712 A. 27 de Febrero 1973.
- [156] Mobley, L. W.; Hofmeister, V. R. *Removable polyurethane adhesive*. US Patent 5227409 A. 13 de Julio de 1993.
- [157] Mobley, L. W.; Hofmeister, V. R. *Removable polyurethane adhesive*. US Patent US patent 5102714 A. 7 de Abril de 1993.
- [158] Nakamura, Y.; Nakano, S.; Ito, K.; Imamura, K.; Fujii, S.; Sasaki, M.; Urahama, Y. *J. Adhes. Sci Technol.* **2013**, *27*, 263-277.
- [159] Lühmann, B.; Hesse, P.; Sunarto, S.; Schümann, U.; Weiland, K.; Böhmer, C. *Polyurethane PSA*. US Patent 7160976 B2. 9 Enero de 2007.
- [160] Kest, D. O. *Method of bonding using urethane base pressure sensitive adhesives*. US Patent 3879248 A. 22 de Abril de 1975.
- [161] Kest, D. O.; Questel, J. M. *Heat sealable adhesive product and method of making the same*. US Patent 3743616 A. 13 de Enero de 1976.
- [162] Singh, A. K.; Mehra, D. S.; Niyogi, U. K.; Sabharwal, S.; Khandal, R. K. *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, *81*, 547–552.
- [163] Baron, A; Rodriguez-Hernandez, J.; Ibarboure, E.; Derail, C.; PApon, E. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, *29*, 1–8.
- [164] Gilch, H.; Voithenberg, H.; Rengel, R. *Adhesive compositions*. US Patente 4661542A. 28 de Abril 1987.
- [165] Yuan, Y.; Zhang, Y.; Fu, X.; Jiang, L.; Liu, Z.; Hu, K.; Wu, B.; Lei, J.; Zhou, C. *RSC. Adv.* **2016**, *6*, 83688–83696.
- [166] Yuan, Y.; Zhang, Y.; Fu, X.; Kong, W.; Liu, Z.; Hu, K.; Jiang, L.; Lei, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45292-45300.
- [167] Czech, Z.; Milker, R.; Malec, M. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2006**, *12*, 189–199.

- [168] Czech, Z.; Kocmierowska, M. *Polymer* **2006**, *51*, 456–459.
- [169] Lagiewicz, M.; Czech, Z. *Pol. J. Chem. Tech.* **2011**, *13*, 47–20.
- [170] Chen, X.; Liu, W.; Zhao, Y.; Jiang, L.; Su, H.; Yang, X. *Drug. Dev. Ind. Pharm.* **2009**, *35*, 704–711.
- [171] Akram, N.; Gurmey, R. S.; Zuber, M.; Ishaq, M.; Keddie, J. L. *Macromol. React. Eng.* **2013**, *7*, 493–503.
- [172] Akram, N.; Zia, K. M.; Saeed, M.; Usman, M.; Saleen, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46635–46642.
- [173] Akram, N.; Zia, K. M.; Saeed, M.; Usman, M.; Khan, W. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 47124–47132.
- [174] Akram, N.; Zia, K. M.; Saeed, M.; Masha, A.; Khan, W. G. *J. Polym. Res.* **2018**, *25*, 194.
- [175] Lopez, A.; Degrandi, E.; Canetta, E.; Keddie, J. L.; Creton, C.; Asua, J. M. *Polymer* **2011**, *52*, 3021–3030.
- [176] Lopez, A.; Reyes, Y.; Degrandi-Contraires, E.; Canetta, E.; Creton, C.; Keddie, J. L.; Asua, J. M. *Macromol. Mat. Eng.* **2013**, *298*, 53–66.
- [177] Degrandi-Contraires, E.; Lopez, A.; Reyes, Y.; Asua, J. M.; Creton, C. *Macromol. Mat. Eng.* **2013**, *298*, 612–623.

CAPÍTULO II

Materiales y técnicas experimentales



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este capítulo de la tesis se describe la parte experimental del trabajo realizado. En primer lugar, se realiza una descripción detallada de los materiales empleados para la síntesis de los poliuretanos termoplásticos. A continuación, se describe con detalle el método de síntesis de los poliuretanos termoplásticos, así como las técnicas experimentales empleadas para su caracterización.

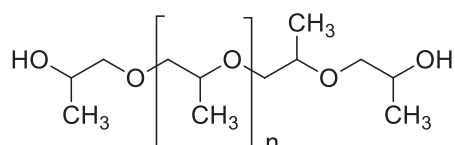
II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.1. MATERIALES

II.1.1. Reactivos empleados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos

II.1.1.1. Segmentos blandos o flexibles

La síntesis de poliuretanos termoplásticos se llevó a cabo empleando polipropilén glicoles como polioles de pesos moleculares 450 Da (PPG450), 1000 Da (PPG1000) y 2000 Da (PPG2000), todos suministrado por Repsol (Madrid, España) con los nombres comerciales Alcupol® D0511, Alcupol® D1011 y Alcupol® D2021, respectivamente. La estructura química de los polioles de polipropilén glicol se muestra en la Figura II.1. En la Tabla II.1 se incluyen algunas características de los mismos.



Poli(propilenglicol)
(PPG2000: Mw = 2000 g/mol)
(PPG1000: Mw = 1000 g/mol)
(PPG450: Mw = 450 g/mol)

Figura II.1. Estructura química de los polioles de polipropilén glicol.

Tabla II.1. Nomenclatura, composición, peso molecular y propiedades físico químicas de los polioles de polipropilén glicol.

Poliol	Composición ^a	Índice de hidroxilo (mg KOH/g) ^a	Contenido en agua (%) ^a	Estado ^a
PPG450 (Alcupol® D0511)	Polipropilén glicol no reactivo con peso molecular de 450 Da. No tiene óxido de etileno.	250	0.05 máx.	Líquido
PPG1000 (Alcupol® D1011)	Polipropilén glicol no reactivo con peso molecular de 1000 Da. No tiene óxido de etileno.	110	0.05 máx.	Líquido
PPG2000 (Alcupol® D2021)	Polipropilén glicol no reactivo con peso molecular de 2000 Da. No tiene óxido de etileno.	56	0.05 máx.	Líquido

^a Datos obtenidos de las fichas técnicas suministrada por Repsol.

II.1.1.1.1. Caracterización de los segmentos blandos o flexibles

La caracterización química y estructural de los segmentos flexibles se llevó a cabo mediante resonancia magnética nuclear de protón y carbono (RMN-¹H, RMN-¹³C), espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia total atenuada (siglas en ingles, ATR-IR), calorimetría diferencial de barrido (siglas en ingles, DSC) y análisis termogravimétrico (siglas en ingles, TGA). La determinación de los grupos hidroxilo de los polipropilén glicoles de diferente peso molecular se determinó mediante valoración.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) se realizaron a 300 MHz en un espectrómetro Bruker AC-300 (Bruker, Rheinstetten, Alemania), usando 30 mg de muestra y cloroformo deuterado (CDCl₃) como disolvente y tetrametilsilano (Me₄Si) como patrón interno. Los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono (RMN-¹³C) se realizaron con el espectrómetro anteriormente citado a 75 MHz. Los desplazamientos químicos se expresan en unidades delta (δ) en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en hertzios (Hz). Las asignaciones se realizaron en base a experimentos DEPT-135 en el desaparecen las señales de carbonos cuaternarios, los grupos –CH₃ y –CH– aparecen con fase positiva y los grupos –CH₂– lo hacen en fase negativa. Los espectros de RMN fueron procesados y analizados empleando el software MestReNova-9.0.1 (Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, España).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C de los polioles de polipropilén glicol de distintos pesos moleculares se incluyen en la Figura II.2a y II.2b respectivamente.

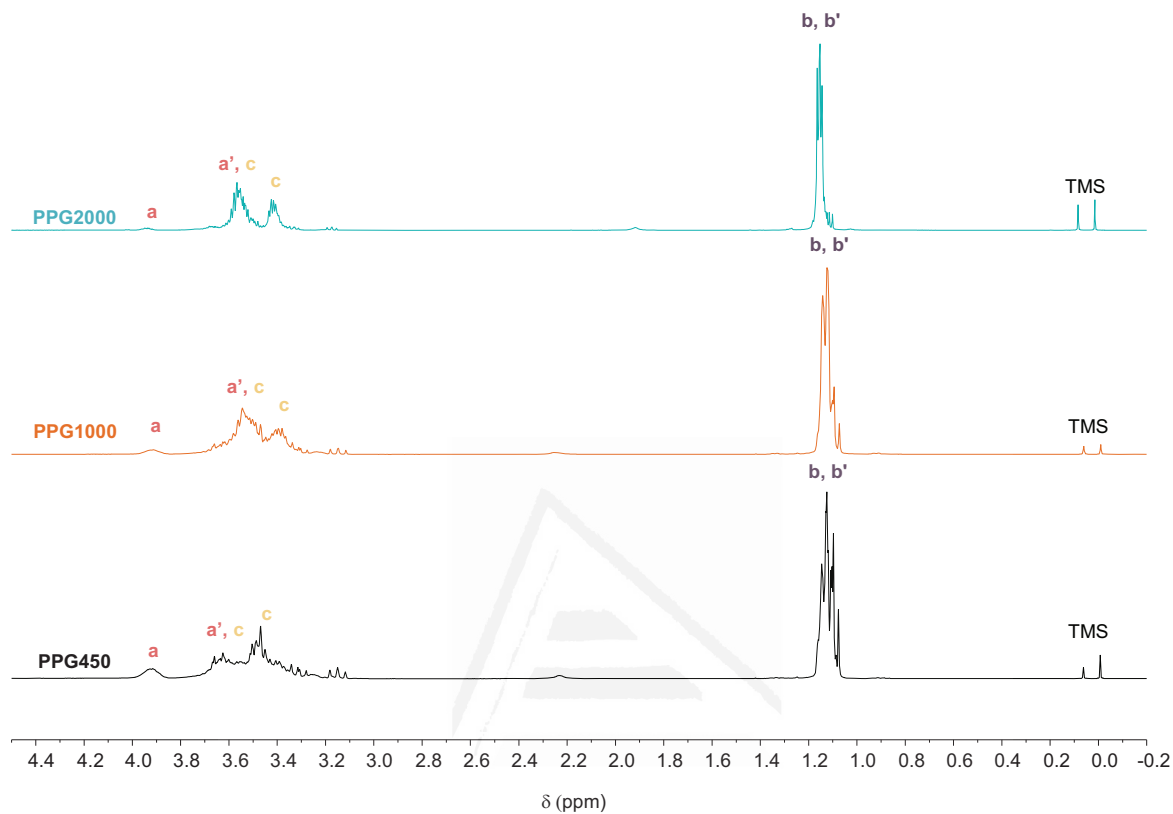
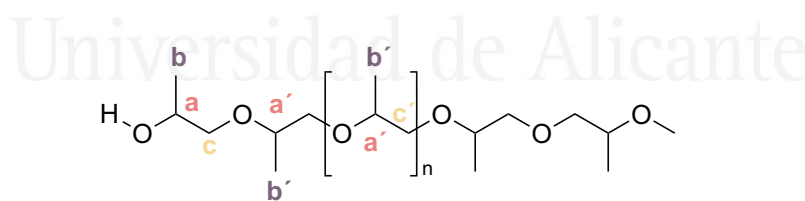


Figura II.2a. Espectros de RMN de ^1H para polipropilén glicoles de diferente pesos moleculares (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



Esquema II.1. Estructura química y asignación de las señales de RMN de ^1H y ^{13}C de polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares.

PPG2000. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C). δ_{H} 3.96–3.92 (m, HO-CH $\underline{\text{a}}$), 3.60–3.48 (m, HO-CH $\underline{\text{a}}$ '), 3.60–3.48 (m, CH $\underline{2}$ $\underline{\text{c}}$), 3.43–3.39 (m, CH $\underline{2}$ $\underline{\text{c}}$ '), 1.15 (2 x d, $J = 5, 7$ Hz, -CH $\underline{3}$ $\underline{\text{b}}$, -CH $\underline{3}$ $\underline{\text{b}}$ ').

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C). δ_{C} 74.90, 75.54, 75.38, 75.28, 75.14, 74.94, 74.78, 74.54, 74.45, 67.24, 67.18, 65.66, 18.47, 18.43, 18.20, 18.15, 17.47, 17.45, 17.37, 17.35, 17.31, 17.27, 16.96.

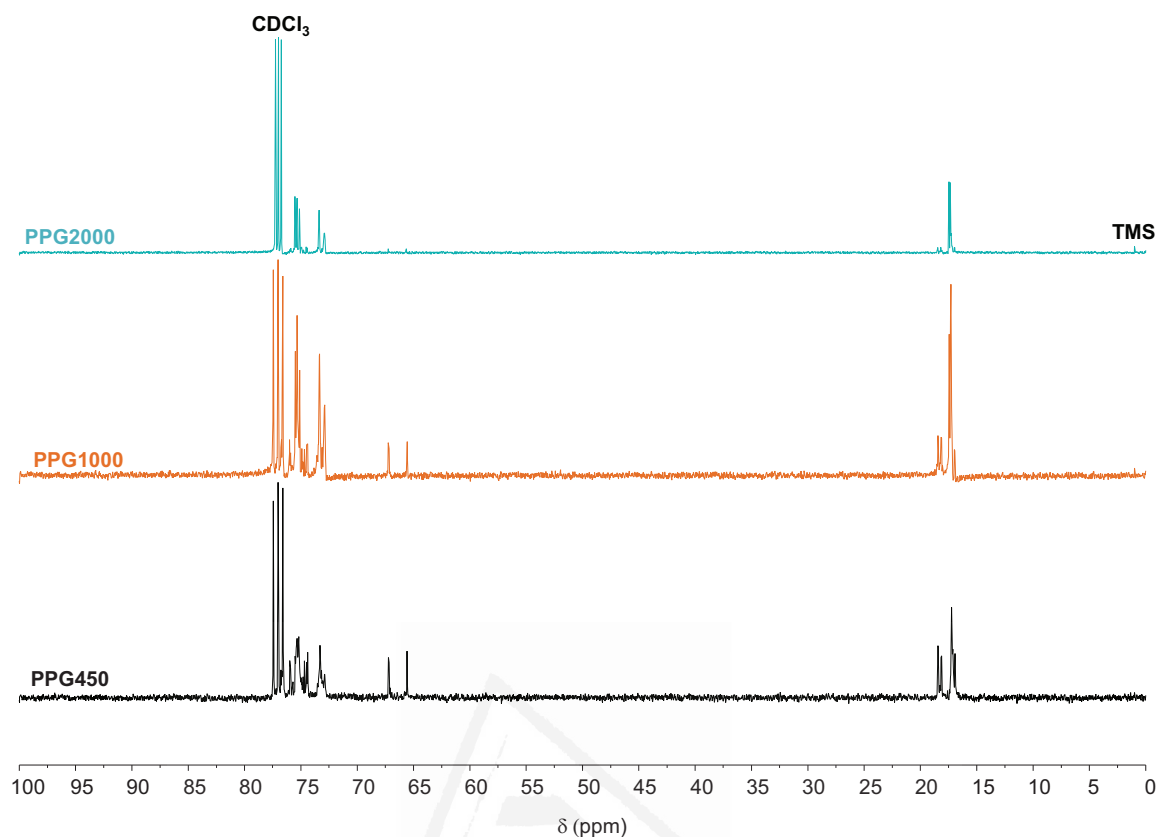


Figura II.2b. Espectros de RMN de ^{13}C para los polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

PPG1000. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C). δ_{H} 3.96–3.88 (m, HO- CHa), 3.71–3.45 (m, HO- CHa'), 3.71–3.45 (m, CH_2c), 3.44–3.30 (m, $\text{CH}_2\text{c}'$), 1.16–1.07 (m, $-\text{CH}_3\text{b}$, $-\text{CH}_3\text{b}'$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C). δ_{C} 76.76, 76.01, 75.93, 75.50, 75.42, 75.35, 75.31, 75.22, 75.12, 75.00, 74.92, 74.69, 74.50, 74.41, 73.54, 73.36, 73.26, 73.18, 73.10, 72.91, 67.25, 67.18, 65.56, 18.45, 18.41, 18.17, 18.13, 17.45, 17.33, 17.30, 17.26, 17.19, 16.98, 16.94.

PPG450. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C). δ_{H} 3.96–3.88 (m, HO- CHa), 3.71–3.45 (m, HO- CHa'), 3.71–3.45 (m, CH_2c), 3.44–3.30 (m, $\text{CH}_2\text{c}'$), 1.16–1.07 (m, $-\text{CH}_3\text{b}$, $-\text{CH}_3\text{b}'$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C). δ_{C} 76.78, 75.99, 75.93, 75.71, 75.51, 75.43, 75.34, 75.25, 75.20, 75.13, 74.80, 74.69, 74.49, 74.40, 73.32, 73.18, 72.90, 67.24, 67.17, 65.58, 18.44, 18.17, 18.13, 17.27, 17.23, 16.93.

Las Figuras II.3 muestra los espectros de infrarrojos (reflectancia total atenuada, siglas en ingles ATR-IR) de los polipropilen glicoles de distinto peso molecular. Los tres

polioles presentan espectros ATR-IR muy similares en cuanto a posición de los grupos funcionales ya que se trata de la misma estructura química.

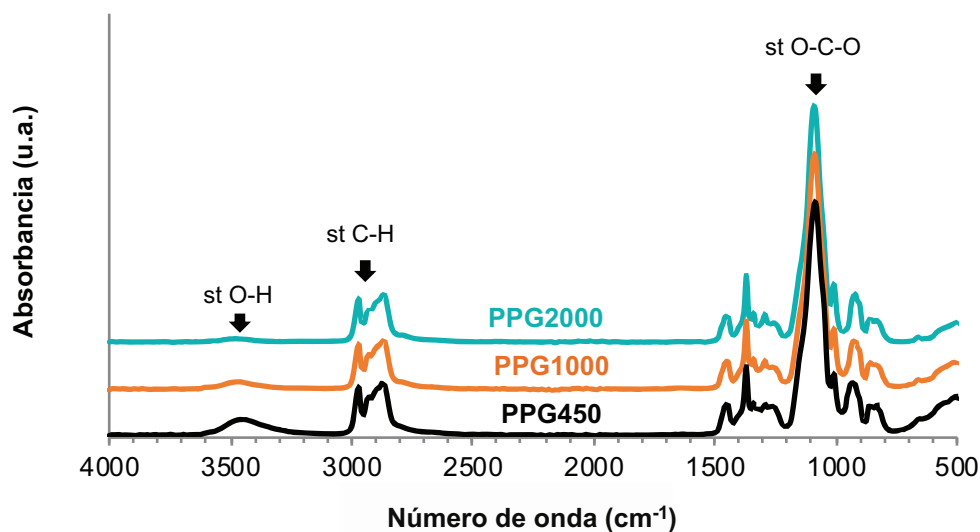


Figura II.3. Espectros de ATR-IR de los polipropilen glicoles de diferentes peso smoleculares.

Tabla II.2. Asignación de las bandas de vibración de los espectros ATR-IR de polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares.

Número de onda (cm ⁻¹)			Asignación ^a
PPG450	PPG1000	PPG2000	
3450	3455	3476	$\nu_{\text{st}} \text{O-H}$
2970, 2930, 2868	2970, 2930, 2868	2970, 2930, 2867	$\nu_{\text{st}} \text{-CH}$ de los grupos -CH_3 y -CH_2
1454	1454	1453	$\delta \text{-CH}_2 + \delta \text{-CH}_3$
1373	1373	1372	$\delta \text{-CH}_3$
1262	1262	1262	$\nu_{\text{st}} \text{-C-O}$ del grupo -C-O
1089, 1013	1091, 1013	1093, 1013	$\nu_{\text{st}} \text{-C-O}$ del grupo $\text{-CH}_2\text{-OH}$
927	926	927	$\nu_{\text{st}} \text{-C-O}$ del grupo $\text{-CH}_2\text{-O-C}$

^a ν = vibración de tensión; δ = vibración de flexión o deformación en el plano.

La asignación de bandas principales de absorción de los polioles se incluye en la Tabla II.2. A 3476–3450 cm⁻¹ se observa una banda ancha correspondiente a la banda de vibración de tensión de los grupos -OH . A 2970–2867 cm⁻¹ aparece la banda de vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos -CH_3 y -CH_2 , a 1454 cm⁻¹ se observa la

banda de flexión simétrica de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$, y a $1373\text{--}1372\text{ cm}^{-1}$ se localiza la banda de deformación simétrica del grupo $-\text{CH}_3$. A $1262\text{--}1256\text{ cm}^{-1}$ se observa la banda de tensión del grupo $-\text{C}-\text{O}$ de intensidad débil, y a $1093\text{--}1089\text{ cm}^{-1}$ se observa la banda de tensión asimétrica del grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ ($-\text{C}-\text{O}$), mientras que la banda de vibración de tensión simétrica del grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ ($-\text{C}-\text{O}$) de menor intensidad se encuentra localizada a 1013 cm^{-1} y 927 cm^{-1} .

Los polipropilen glicoles de distinto peso molecular son polioles no cristalinos ya que son líquidos viscosos a temperatura ambiente. La Figura II.4 muestra los termogramas DSC obtenidos en el segundo barrido de calentamiento de los polipropilen glicoles de distinto peso molecular. La temperatura de transición vítrea de los segmentos flexible (T_{gs}) es -71 °C para PPG450 y -69 °C para PPG1000 y PPG2000.

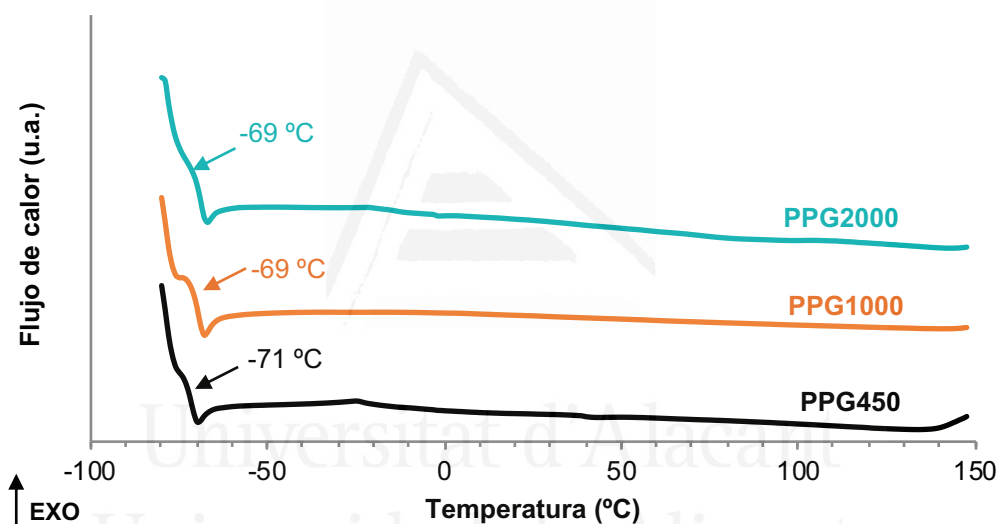


Figura II.4. Termogramas DSC de los polipropilen glicoles de diferentes pesos moleculares. Segundo barrido de calentamiento.

El análisis termogravimétrico (siglas en inglés, TGA) se muestra en la Figura II.5. Los termogramas TGA para los polipropilen glicoles de distinto peso molecular muestran una única descomposición térmica en los tres polioles y el polirol de menor peso molecular presenta una menor estabilidad térmica degradándose a una temperatura menor que los polioles de mayor peso molecular. En la Tabla II.3 se muestran la temperatura en la que la pérdida de peso es 5% ($T_{5\%}$), temperatura en la que la pérdida de peso es un 50% ($T_{50\%}$), temperatura del máximo de descomposición (T_{max}) y la pérdida de peso en la temperatura del máximo de descomposición (% en peso $_{max}$).

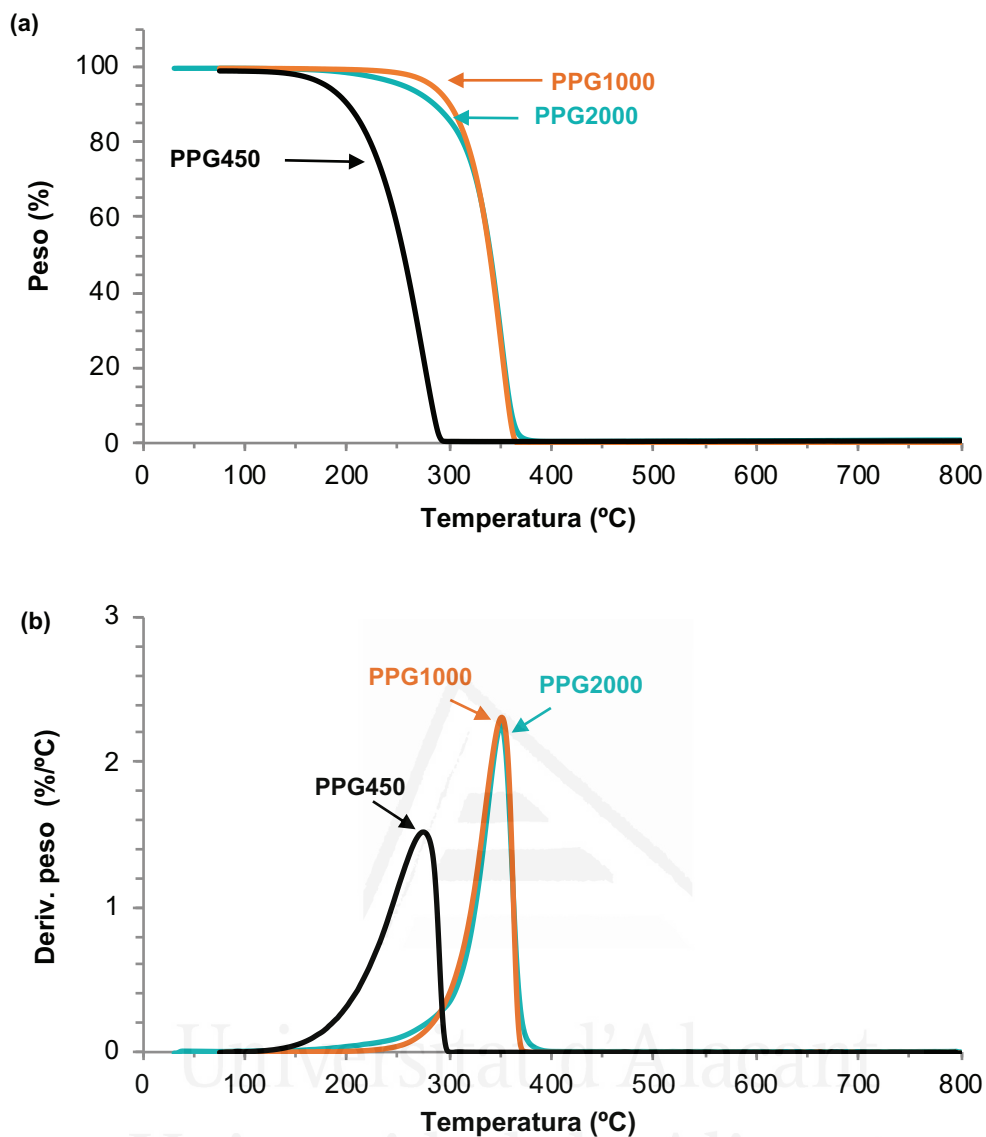


Figura II.5. (a) Pérdida de peso en función de la temperatura, (b) derivada del peso en función de la temperatura de los polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares. Experimentos de TGA.

Tabla II.3. Datos obtenidos del análisis termogravimétrico para los polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares.

Poliol	$T_{5\%}$ (°C) ^a	$T_{50\%}$ (°C) ^b	T_{\max} (°C) ^c	Pérdida de peso (%) ^d
PPG450	180	255	274	99
PPG1000	283	339	351	99
PPG2000	258	340	350	99

^a Temperatura en la que la pérdida de peso es 5%.

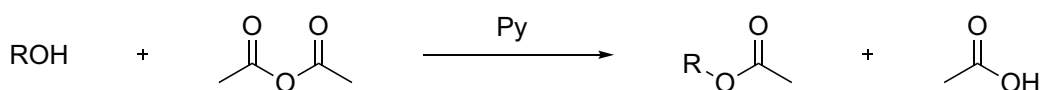
^b Temperatura en la que la pérdida de peso es 50%.

^c Temperatura del máximo de descomposición.

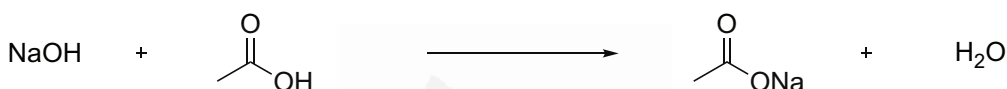
^d Pérdida de peso en la temperatura del máximo de descomposición.

La cuantificación del índice de hidroxilos se llevó a cabo por el método de acetilación siguiendo la norma ASTM D 4274-99 (Método A).¹ En este método la muestra de poliol se acetila con una solución de anhídrido acético y piridina. El exceso de reactivo es neutralizado con agua y el ácido acético en exceso es titulado con una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 N usando fenolftaleína como indicador (Esquema II.2).

Reacción de acetilación



Titulación de ácido acético



Esquema II.2. Esquema general de la reacción de acetilación de polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares y titulación de ácido acético.

El procedimiento experimental empleado para cuantificar el índice de hidroxilos de los polioles PPG450, PPG1000 y PPG2000 se describe a continuación. En un matraz aforado de fondo redondo de 2 bocas de 50 mL se añadió 3 g de poliol, y agente de acetilación (17 g de piridina + 2.5 g anhídrido acético) y se agitó a 60 rpm durante 5 min. A continuación, la mezcla se calentó a reflujo (100 °C) durante 2 h con agitación magnética (60 rpm), utilizando un agitador IKA C-MAG HS 7 (IKA, Staufen, Alemania). Transcurrido este tiempo, se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se neutralizó con 25 mL de agua destilada. La mezcla se pasó a un Erlenmeyer de 250 mL, donde inmediatamente se tituló con una disolución de NaOH 0.5 N utilizando 0.5 mL de fenolftaleína como indicador. El esquema experimental empleado se detalla en la Figura II.6.

El agente de acetilación se preparó previamente, mezclando 52.5 mL de anhídrido acético y 500 mL de piridina a temperatura ambiente y se reservó en un recipiente de vidrio borosilicato (Pyrex) de 1L con boca ancha de rosca y tapón de polipropileno.

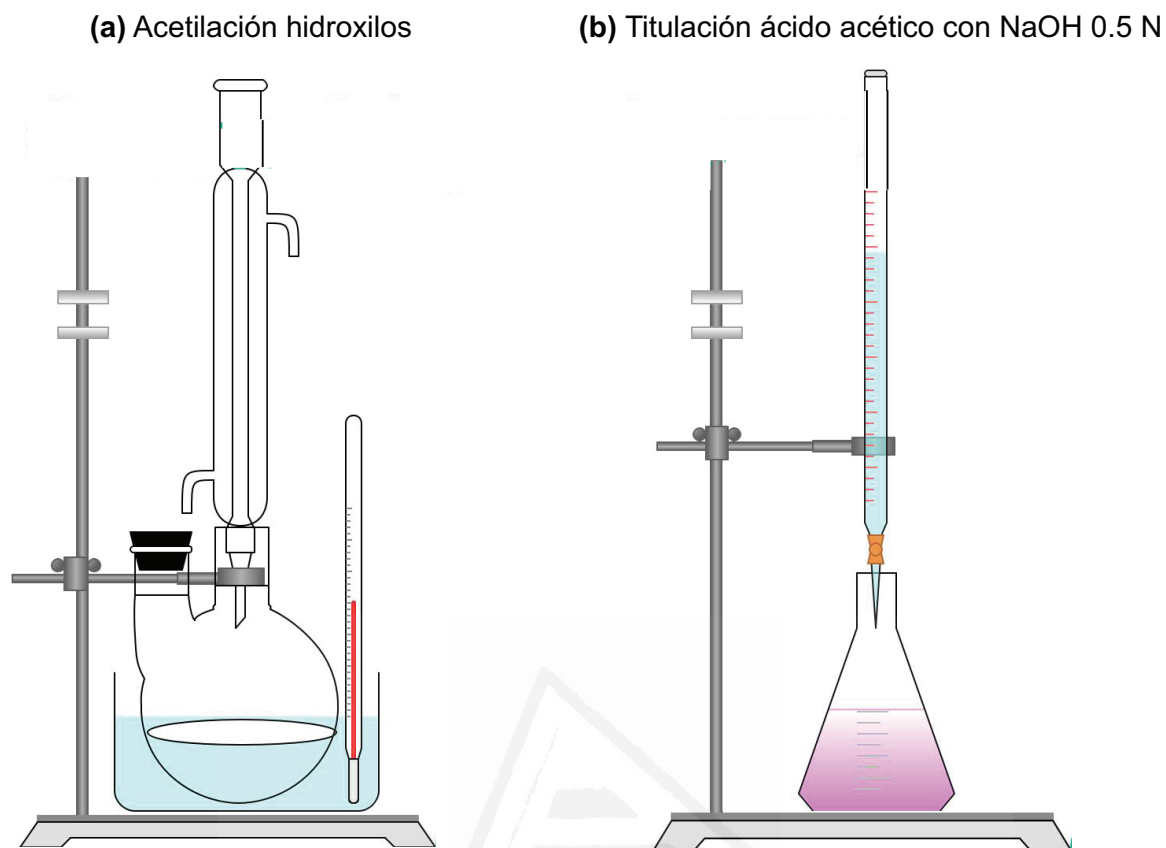


Figura II.6. Detalle del procedimiento experimental utilizado para la cuantificación de grupos hidroxilo de los polipropilén glicoles de diferentes pesos moleculares.

El índice de hidroxilos se obtiene a partir de la Ecuación II.1. que se define como los miligramos de KOH consumidos por gramo de poliol determinados en la titulación:

$$\text{OH}_{\text{índice}} = \frac{(A-B) \times N_t \times 56.1}{W}$$

Ecuación II.1. Cálculo del índice de hidroxilos.

donde:

A = volumen de disolución de NaOH 0.5 N (mL) requerido para la titulación del blanco,

B = volumen de disolución de NaOH 0.5 N (mL) requerido para la titulación de la muestra,

N_t = meq/mL de la disolución de NaOH,

W = peso de la muestra utilizada (g).

El número de hidroxilos experimental de los polioles PPG450, PPG1000 y PPG2000 se muestran en la Tabla II.4.

Tabla II.4. Índice de hidroxilos obtenidos experimentalmente mediante el método de acetilación siguiendo la norma ASTM D 4274-99 (Método A).¹

Poliol	Índice de hidroxilos (mg KOH/g)
PPG450	155 ± 6
PPG1000	108 ± 4
PPG2000	56 ± 5

II.1.1.2. Segmentos rígidos o duros

En todas las síntesis se empleó difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) con nombre comercial Desmodur® 44MC suministrado por Covestro (Leverkusen, Alemania); como extendedor de cadena se usó 1,4-butanodiol (BD), suministrado por Sigma Aldrich Co. LLC (St. Louis, MO, EE. UU.). Además, se adicionó dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) suministrado por Sigma Aldrich Co. LLC (St. Louis, MO, EE. UU.) que actuó como catalizador de la reacción de poliadición. La estructura química de los compuestos que forman parte de los segmentos rígidos se muestra en la Figura II.7.

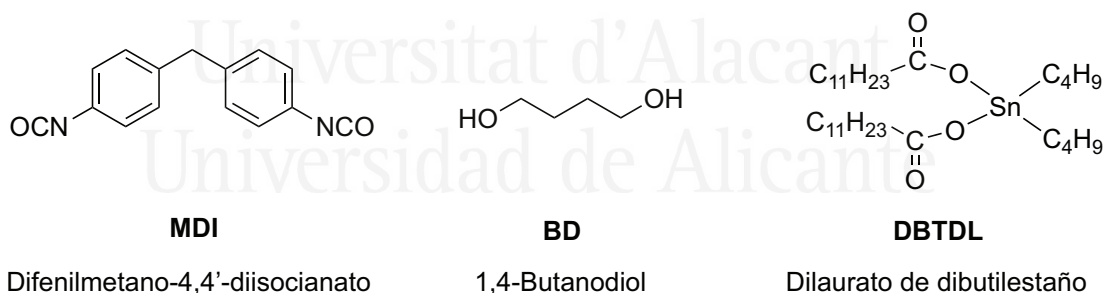


Figura II.7. Estructura química y nomenclatura empleada de los reactivos usados para obtener los segmentos rígidos de los poliuretanos.

El reactivo Desmodur® 44MC es MDI monomérico suministrado como escamas sólidas de ligero color amarillo funde por encima de 38 °C. La Tabla II.5. resume las propiedades físicas y químicas del MDI empleado en este trabajo de tesis doctoral. El 1,4-butanodiol, cuyo punto de fusión es de 20 °C y su punto de ebullición es 235 °C se empleó como el extendedor de cadena.

Tabla II.5. Resume de las propiedades físicas y químicas de MDI (Desmodur® 44MC).

Propiedad	Valor (unidad de medida) ^a
Contenido en 4,4'-MDI	min. 98.2%
Contenido en 2,4'-MDI	max. 1.8%
Contenido NCO	33.6%
Contenido fenil isocianato	max.10 ppm
Viscosidad a 40 °C	4.1 mPa·s
Densidad a 40 °C	aprox. 1.19 g/cm ³
Presión de vapor a 20 °C	< 10 ⁻⁵ hPa

^a Datos obtenidos de la ficha técnica suministrada por Covestro.

La caracterización de la estructura química del MDI y BD se llevó a cabo mediante ATR-IR. En la Figura II.8 se muestra el espectro ATR-IR del MDI. La banda de vibración característica del grupo $-N=C=O$ se observa a 2260 cm^{-1} ; la asignación de bandas características del MDI se muestran en la Tabla II.6.

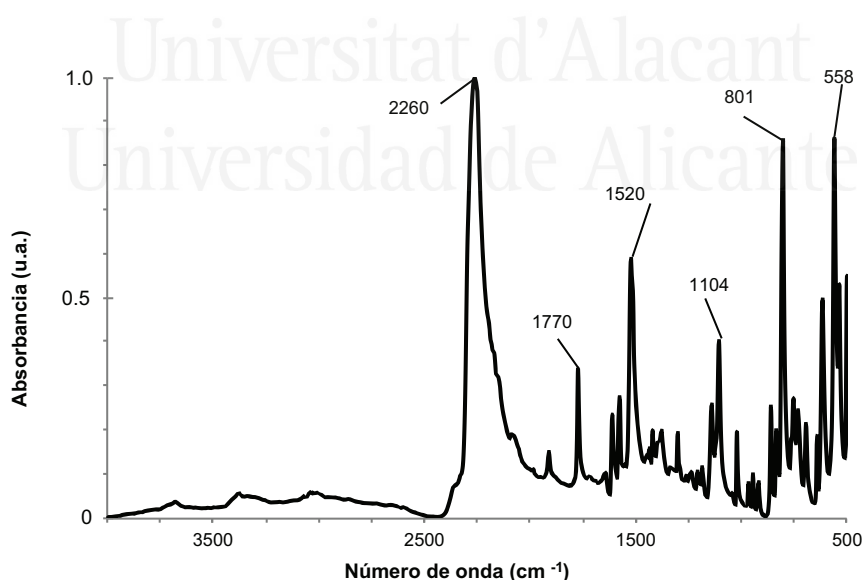
**Figura II.8.** Espectro ATR-IR de MDI.

Tabla II.6. Asignación de las bandas de vibración del espectro ATR-IR de MDI.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación ^a
2260	ν_{st} -N=C=O
1770	ν_{st} -C=O cetonas aromáticas
1608	ν_{st} -CO grupo carbonilo
1573	δ N-H
1520	δ C-H + ν_{st} -C=N
1417	δ C-H
1376	δ C-H en el plano
1138, 1104	ν_{st} -CO
1018, 964, 942, 917, 858, 832, 801, 751, 692, 614, 558	δ =CH aromático

^a ν = vibración de tensión; δ = vibración de flexión o deformación en el plano.

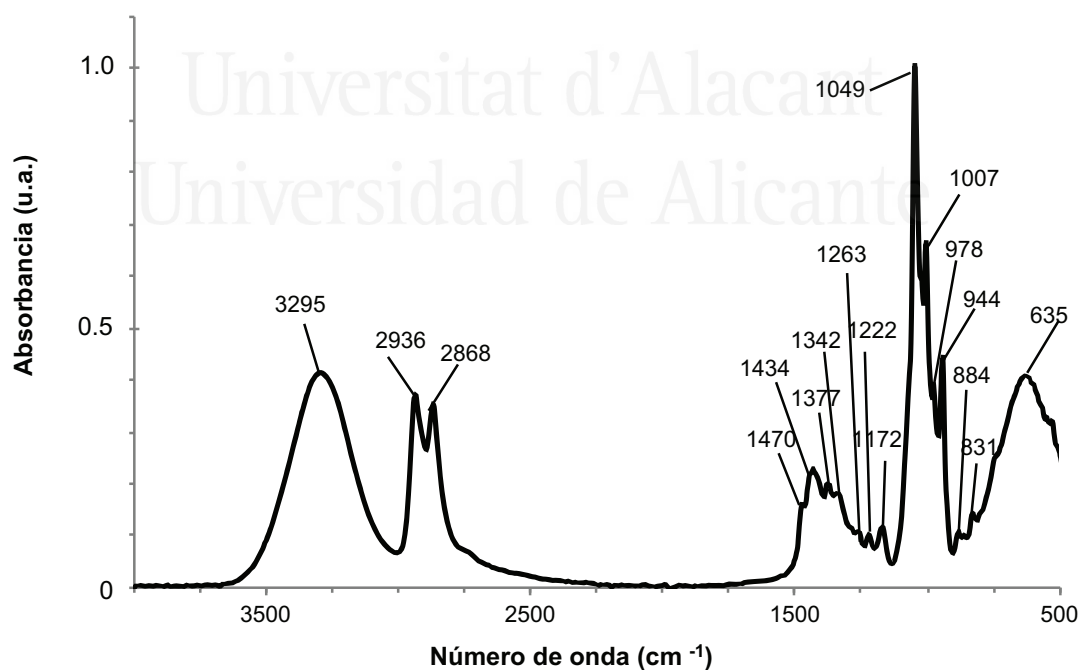


Figura II.9. Espectro ATR-IR de BD.

La Figura II.9 muestra el espectro ATR-IR del BD que muestra una banda ancha a 3295 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del grupo -OH . A 2936 cm^{-1} y 2868 cm^{-1} se observa las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica de los -CH_2 de la cadena alifática. Las bandas de intensidad media en el intervalo $1470\text{-}1172\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración de deformación en el plano de los grupos -OH y -CH_2 . La banda de mayor intensidad se encuentra a 1048 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de -CO de alcoholes primarios (intervalo $1049\text{-}944\text{ cm}^{-1}$). Además, se observa una banda ancha de intensidad media a 635 cm^{-1} atribuida a la vibración de deformación fuera del plano de los -OH .

II.1.2. Acondicionamiento de los reactivos

Para evitar que la humedad residual de los polioles afectara negativamente a la reactividad del isocianato durante el proceso de síntesis de los poliuretanos, se acondicionaron los polioles mediante un secado a vacío justo antes de su uso. Para ello, 250 g de polioliol se introdujeron en un balón con dos bocas (500 mL), y se calentó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ con una manta eléctrica a vacío durante 2 h. El vacío se realizó con una bomba de vacío a presión reducida de 300 mbar conectada al matraz y a una trampa enfriada con nitrógeno líquido para retener la humedad residual. El dispositivo experimental usado para el proceso de acondicionamiento de los polioles se detalla en la Figura II.10.

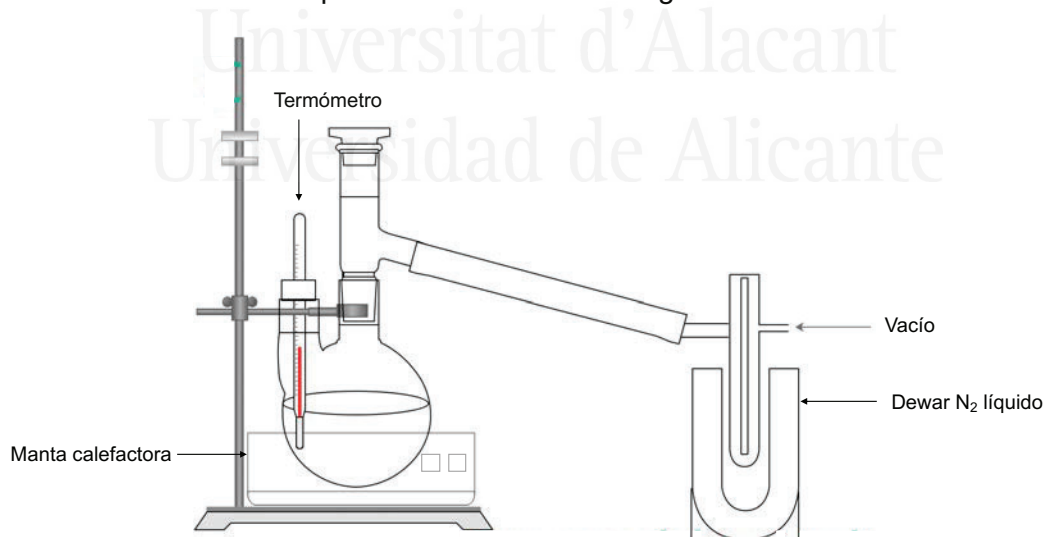


Figura II.10. Detalle del procedimiento experimental usado para el acondicionamiento de los polioles.

Además, debido a la elevada higroscopicidad del BD, se almacenó en una botella de reactivos con tapón de rosca y parafilm (Parafilm, Bemis, Oshkosh, USA), añadiendo zeolitas 4Å de tamaño de poro (suministrado por Sigma Aldrich Co. LLC, St. Louis, MO, EE. UU.).

Por otro lado, el MDI es inestable a temperatura ambiente, y se almacenó en nevera sellado con parafilm (Parafilm, Bemis, Oshkosh, USA) después de aportar una corriente de nitrógeno seco (suministrado por Abelló Linde, Barcelona, España).

II.1.3. Síntesis de poliuretanos termoplásticos

Los poliuretanos termoplásticos se prepararon en un reactor de cuatro bocas de 500 mL, equipado con un controlador de temperatura, atmósfera inerte de nitrógeno, y varilla de agitación en forma de ánclora de acero inoxidable 304 conectada a un sistema de agitación Heidolf RZR-2000 (Kelheim, Germany) (Figura II.11). La camisa del reactor se conecta a un baño de agua termostatzado Frigiterm 6000382 (Selecta, Niles IL, USA) para controlar la temperatura de la reacción.

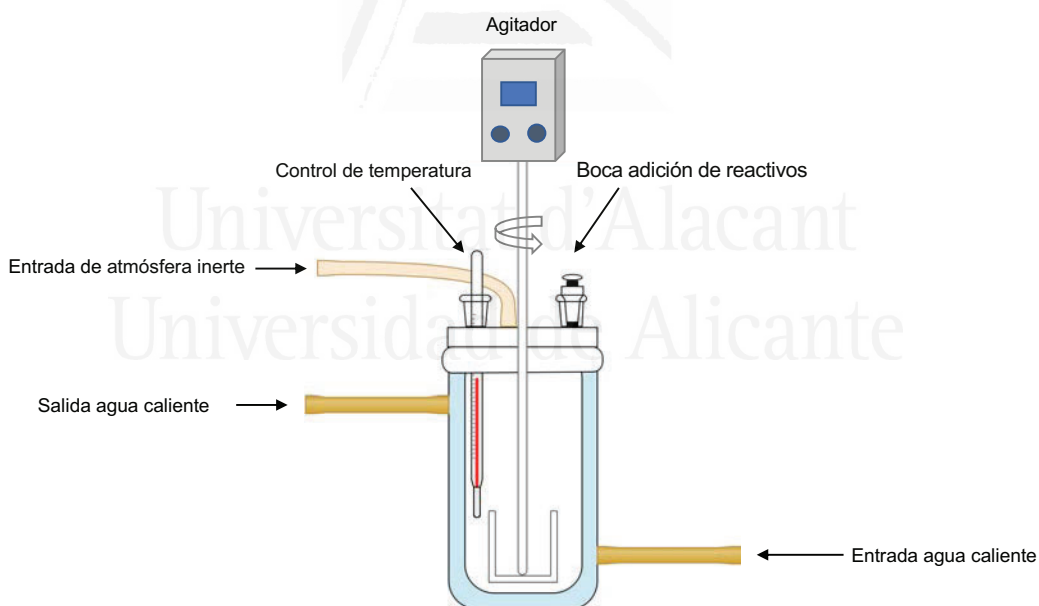


Figura II.11. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la síntesis de poliuretanos termoplásticos.

La reacción de polimerización se realizó en dos etapas (método del prepolímero). Una primera etapa en la que se hizo reaccionar la cantidad adecuada de polioliol con diisocianato (MDI) a 80 °C en atmósfera de nitrógeno durante dos horas, con una agitación de 250 rpm. Trascurridos 90 minutos se adicionó el catalizador reduciendo la agitación a

80 rpm. Antes de adicionar el extendedor de cadena, se determinó la cantidad de NCO libres en el prepolímero, mediante valoración por retroceso con dibutilamina (ASTM D 5155).² En la segunda etapa, se adicionaron al prepolímero los equivalentes correspondientes de extendedor de cadena (1,4-butanodiol) para que no quedara NCO sin reaccionar, manteniendo la reacción durante 10 minutos.

II.1.3.1. Cálculo de las cantidades de reactivos para la síntesis de poliuretanos termoplásticos

A modo de ejemplo representativo para la realización de los cálculos de las cantidades de reactivos a adicionar, se ha seleccionado el poliuretano termoplástico sintetizado a partir de MDI, una mezcla de polipropilén glicoles de pesos moleculares 2000 Da y 1000 Da (75/25) y BD como extendedor de cadena, fijando la relación NCO/OH igual a 1.10 y una masa total de polioliol de 60 g. Mediante la aplicación de las Ecuaciones II.2 (i)-(iv) se obtienen los resultados de la Tabla II.7.

$$m_{\text{poliol}} = m_{\text{PPG2000}} + m_{\text{PPG1000}} \quad (\text{i})$$

$$m_{\text{MDI}} = \frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \times (\% \text{NCO})_{\text{MDI}} \times m_{\text{poliol}} \times \left(\frac{0.75}{\text{Peq}_{\text{PPG2000}}} + \frac{0.25}{\text{Peq}_{\text{PPG1000}}} \right) \quad (\text{ii})$$

$$(\% \text{NCO})_{\text{libre}} = \left(\frac{m_{\text{MDI}}/\text{Peq}_{\text{MDI}} - m_{\text{PPG2000}}/\text{Peq}_{\text{PPG2000}} - m_{\text{PPG1000}}/\text{Peq}_{\text{PPG1000}}}{m_{\text{MDI}} + m_{\text{PPG2000}} + m_{\text{PPG1000}}} \right) \times 42 \times 100 \quad (\text{iii})$$

$$m_{\text{ext}} = \frac{(m_{\text{MDI}} + m_{\text{PPG2000}} + m_{\text{PPG1000}})}{42 \times 100} \times (\% \text{NCO})_{\text{libre}} \times \text{Peq}_{\text{ext}} \quad (\text{iv})$$

Ecuación II.2. Cálculo de las cantidades de reactivos en la síntesis de los poliuretanos termoplásticos.

Tabla II.7. Cantidades de reactivos para la síntesis del poliuretano termoplástico sintetizado con MDI, mezcla de polipropilén glicoles de pesos moleculares 2000 Da y 1000 Da (75/25) y BD.

m_{MDI} (g)	m_{PPG200} (g)	m_{PPG1000} (g)	$(\% \text{NCO})_{\text{libre}}$	m_{ext} (g)
10.313	45	15	0.448	0.338

II.1.3.2. Determinación de la cantidad de NCO libre en el prepolímero

El contenido de NCO libre en el prepolímero durante la síntesis de los poliuretanos termoplásticos se determinó mediante valoración con *N,N*-dibutilamina (DBA) siguiendo la ASTM D 5155.² Se toman alícuotas de prepolímero de alrededor 1 g, colocándolas en un matraz Erlenmeyer y adicionando 25 mL de tolueno seco junto con 25 mL de DBA 0.1 N en tolueno seco. La mezcla se agita manualmente y de forma vigorosa hasta conseguir que la alícuota de prepolímero quede completamente disuelta. Posteriormente, se adicionan 100 mL de alcohol isopropílico y 2 gotas de indicador azul de bromofenol (0.1% en peso) a la mezcla. Para finalizar, el exceso de DBA se valora con ácido clorhídrico 0.1 N.

Previamente debe realizarse una valoración sin la presencia de la alícuota de prepolímero para determinar el volumen de referencia, es decir el volumen de HCl consumido en la reacción tras la adición de DBA.

El contenido de NCO libre experimental se calcula empleando la Ecuación II.3. El valor de NCO libre experimental debe ser menor que el teórico; si por el contrario es mayor, se debe dejar transcurrir más tiempo la reacción para conseguir la relación NCO/OH deseada.

$$(\%NCO)_{\text{libre}} = (V_{\text{ref}} - V_{\text{muestra}}) \times [HCl] \times \frac{P_{\text{eqNCO}}}{m_{\text{muestra}}} \times 100$$

Ecuación II.3. Cálculo del contenido de NCO libre.

donde

V_{ref} = volumen de HCl consumido en la titulación de referencia, sin prepolímero (L)

V_{muestra} = volumen de HCl consumido en la titulación de la muestra (L)

[HCl] = concentración de la disolución de HCl

$P_{\text{eq NCO}}$ = peso equivalente de NCO (42 g/eq)

m_{muestra} = masa de la muestra (g)

II.1.4. Preparación de los adhesivos sensibles a la presión

Los adhesivos sensibles a la presión (PSAs) consisten en un film delgado de adhesivo sensible a la presión que se soporta sobre un sustrato. En primer lugar, se prepararon soluciones de TPU en metil etil cetona (MEK) con un contenido en sólidos final

teórico de 18% que fueron usadas inmediatamente después de su preparación. Para ello, se pesaron 5 g de TPU y 14 g de MEK (Jaber S.A. Industrias Químicas, Madrid, España) en un recipiente cilíndrico de polipropileno herméticamente cerrado posteriormente con parafilm (Parafilm, Bemis, Oshkosh, USA). La mezcla se agitó usando una doble centrifuga orbital SpeedMixer™ DAC 150.1 FVZ dual (Hauschild Engineering, Hamm, Germany) a 2400 rpm durante 5-15 min dependiendo de la solubilidad del TPU en MEK.

Como soporte de los adhesivos de TPU se usó un film de poli(tereftalato de etileno) (PET) de 50 μm de espesor previamente limpiado con MEK (Jaber S.A. Industrias Químicas, Madrid, España) al que se aplicó la disolución de TPU en MEK. La disolución se aplicó con una pipeta Pasteur y se extendió con una varilla dosificadora de 400 μm . Posteriormente, el disolvente de la disolución se eliminó a temperatura ambiente durante 24 horas para obtener un film de PET recubierto con una película de TPU seco de 50-80 μm de espesor.

II.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.2.1. Contenido en sólidos

El contenido de sólidos de los TPUs se obtuvo por diferencia de peso antes y después de la evaporación del disolvente. Aproximadamente, se colocaron 0.5 g de solución de TPU sobre un recipiente desechable de aluminio usando una pipeta Pasteur (3 mL). El disolvente se evaporó a temperatura ambiente hasta que se alcanzó un peso constante. Se realizaron dos repeticiones y se promediaron los resultados obtenidos para cada disolución de TPU.

II.2.2. Medida del espesor del TPU aplicado sobre film de PET

Para medir el espesor de las películas de TPU sobre film de PET se utilizó un equipo 730 Minitest con sensor FN 1.5 (ElektroPhysik, Alemania). El sensor se colocó en la superficie de la película de PET y en la superficie del TPU, y la diferencia entre los espesores obtenidos proporcionó el espesor de la capa adhesiva. El espesor promedio de la capa adhesiva se obtuvo como la media de 3 réplicas.

II.2.3. Espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia total atenuada

La espectroscopia IR permite obtener información sobre la composición química de los TPUs. La caracterización química de los TPUs se llevó a cabo empleando un espectrómetro Bruker Tensor 27 (Bruker Optik GMBH, Madrid, España) provisto de análisis por transformada de Fourier (siglas en inglés FT-IR) en modo reflexión total atenuada. Se empleó un prisma de diamante (Golden Gate) y el ángulo de incidencia del haz IR fue de 45°. Se realizaron 64 barridos con una anchura espectral del 4000-400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

II.2.4. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido determina la temperatura y flujo de calor asociado a las transiciones de los polímeros en función del tiempo y de la temperatura. Los experimentos de DSC de los TPUs se realizaron en un equipo DSC Q100 de TA Instruments (New Castle, USA) acoplado a un sistema de enfriamiento por refrigeración. Se colocaron entre 8-9 mg de muestra en crisoles de aluminio cerrados herméticamente con ayuda de una prensa manual especial para este tipo de crisoles. La muestra se sometió a dos rampas de calentamiento consecutivas de -80 °C a 150 °C en atmósfera inerte de nitrógeno. La velocidad de calentamiento empleada fue 10 °C/min y el flujo de N_2 de 50 mL/min. El barrido de enfriamiento fue de 150 °C a -80 °C con una velocidad de enfriamiento de -10 °C/min y flujo de N_2 de 50 mL/min.

El primer barrido de temperatura se realizó para eliminar la historia térmica de los TPUs y a partir del segundo barrido de temperatura se obtuvieron la temperatura de transición vítrea (T_g), y la entalpía y temperatura de fusión (ΔH_m , T_m) de los TPUs.

II.2.5. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los TPUs se llevó a cabo usando un equipo TGA Q500 de TA Instruments (New Castle, USA), empleando una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 mL/min. Este equipo consta de un horno, un sistema de calentamiento y un sistema de control de calentamiento. Mediante el uso de un termopar próximo a la muestra, el equipo controla la temperatura en el interior del horno en un punto muy cercano a la muestra. Las muestras (8-9 mg) se colocaron en crisoles de platino y se calentaron desde 35 °C hasta 800 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

A partir de derivada de la curva de pérdida de masa con la temperatura se obtuvo la curva de velocidad de pérdida de masa con la temperatura (siglas en inglés DTGA).

II.2.6. Reología plato-plato

Las propiedades viscoelásticas de los TPUs se determinaron en un reómetro Discovery Hybrid DHR2 (TA Instruments, New Castle, DE, EEUU), usando platos paralelos (diámetro del plato superior = 20 mm); la distancia entre platos fue 0.4 mm (Figura II.12).

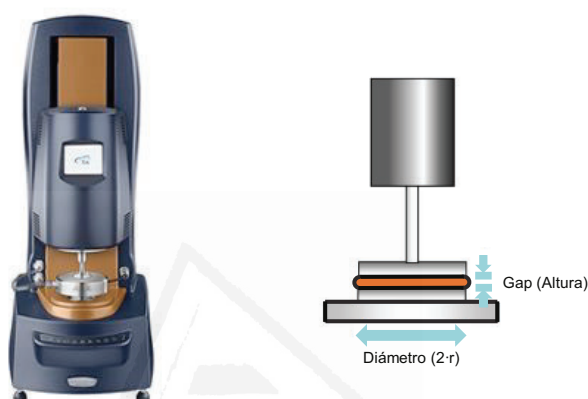


Figura II.12. Reómetro y geometría de platos paralelos utilizada para la caracterización de las propiedades viscoelásticas de los TPUs.

Se realizaron tres tipos de ensayos reológicos diferentes:

- Barridos de amplitud o deformación. Se llevaron a cabo para identificar la región de viscoelasticidad lineal. Se realizaron a 25 °C y una frecuencia de oscilación constante de 1 Hz usando un barrido de amplitud de oscilación entre 0.01-100%.
- Barridos de frecuencia a temperatura constante. Se llevaron a cabo a 25 °C y a una amplitud de 2.5% (situada dentro de la región de viscoelasticidad lineal de los TPUs) y una frecuencia angular entre 0.01-100 rad·s⁻¹.
- Barridos de temperatura a frecuencia de oscilación constante. Los experimentos se llevaron a cabo fundiendo el TPU a 150 °C y enfriando hasta -20 °C con una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min. El control de temperatura se llevó a cabo empleando un sistema Peltier. Se empleó una frecuencia de oscilación de 1 Hz para asegurar que las medidas se realizan en el rango de viscoelasticidad lineal.

II.2.7. Medida de ángulos de contacto y cálculo de la energía superficial

Las medidas de ángulo de contacto de films de TPU se han realizado sobre diferentes sustratos utilizando un goniómetro ILMS 377 (GBX Instruments, Bours de Pèage, Francia). Los ángulos de contacto se han medido utilizando distintos líquidos patrón, uno polar (agua bidestilada y desionizada) y otro no polar (diyodometano, Sigma Aldrich Co. LLC, St. Louis, MO, EE. UU.). Se depositaron un mínimo de 5 gotas de 3 μL cada una sobre la superficie del film de TPU para poder obtener un valor fiable de ángulo de contacto, midiéndose los ángulos de contacto a ambos lados de cada una de las gotas. Se promediaron los valores obtenidos con todas las gotas. Las medidas de ángulo de contacto se obtuvieron al transcurrir 5 minutos desde la deposición de las gotas.

A partir de los valores de ángulo de contacto de los films de TPU obtenidos para los dos líquidos patrón, se ha calculado sus energías superficiales, así como las componentes dispersiva y polar utilizando la aproximación de Owens-Wendt-Kaelble (Ecuación II.4).³

$$(\gamma_s^d)^{0.5} = \frac{\gamma_i(\cos \theta_i + 1) - \sqrt{(\gamma_i^p/\gamma_w^p)}\gamma_w(\cos \theta_w + 1)}{2\left(\sqrt{\gamma_i^p} - \sqrt{\gamma_i^p(\gamma_w^d/\gamma_w^p)}\right)}$$

$$(\gamma_s^p)^{0.5} = \frac{\gamma_w(\cos \theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}}$$

Ecuación II.4. Cálculo de la energía superficial y de las componentes dispersiva y polar utilizando la aproximación de Owens-Wendt-Kaelble.

donde θ_w y θ_i son los ángulos de contacto para el agua y el diyodometano, respectivamente; γ_w^p (50.4 mN/m) y γ_w^d (21.6 mN/m) son las componentes polar y dispersiva de la tensión superficial del agua; γ_i^p (2.3 mN/m) y γ_i^d (47.2 mN/m) son las componentes polar y dispersiva de la tensión superficial del diyodometano; y γ_s^p , γ_s^d y γ_s^t son las componentes polar, dispersiva y total de la energía superficial de los films de TPU.

II.2.8. Medida de pegajosidad

II.2.8.1. Probe tack

La medida de adhesión instantánea o tack de los films de TPU se llevó a cabo mediante el ensayo de *probe tack* siguiendo la norma ASTM D2979-16.⁴ En este método, se pone en contacto una sonda cilíndrica plana de 3 mm de diámetro a una fuerza (5 N) y tiempo (1 segundo) dados con el film de TPU a una temperatura dada, separándola a una velocidad controlada de 10 mm/s (Figura II.13).

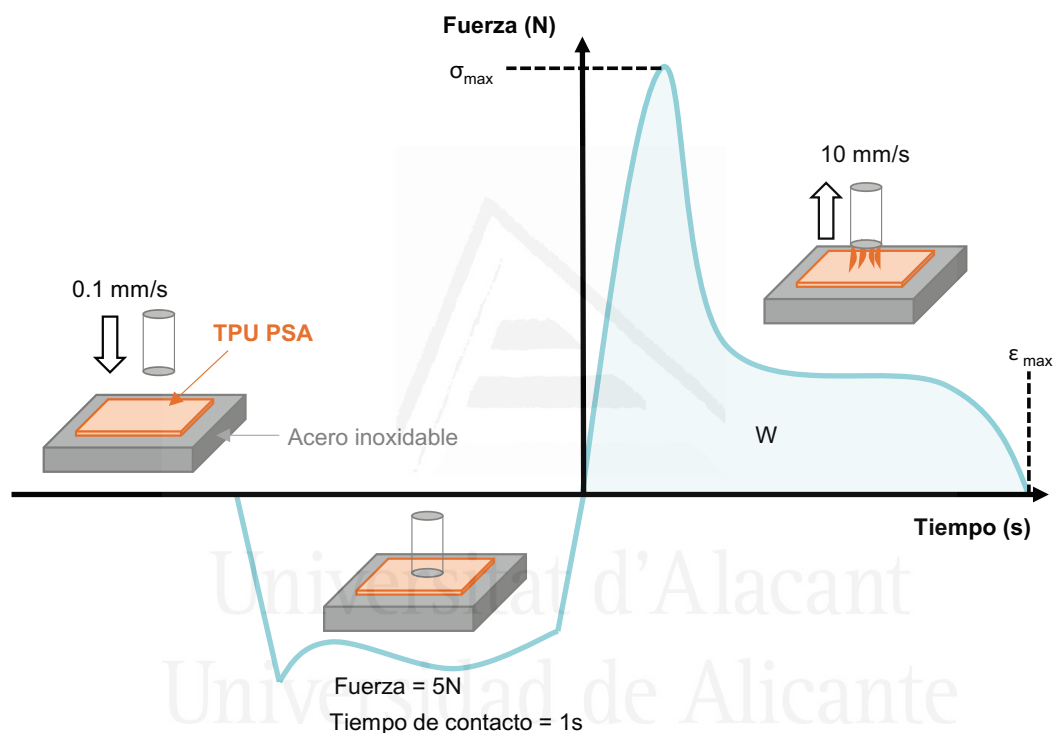


Figura II.13. Curva típica obtenida en el ensayo de *probe tack* de los films de poliuretano.

El ensayo de *probe tack* en las películas de TPUs se realizó utilizando un equipo de análisis de textura Texture Analyzer TA.XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra), que posee una cámara termostatazada, calefactada con resistencias desarrollada en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante (Figura II.14).



Figura II.14. Equipo Texture Analyzer TA.XT2i (izquierda) y vástago usado para medir la pegajosidad (derecha).

Las películas de TPU con un espesor entre 50-80 μm se depositaron sobre una placa de acero inoxidable 304 de dimensiones 60 x 60 x 1 mm. Antes de depositar la película de TPU, se limpió la placa de acero con isopropanol (Jaber S.A. Industrias Químicas, Madrid, España). Se utilizó un vástago cilíndrico de acero inoxidable de 3 mm de diámetro (superficie de contacto lisa), empleándose las siguientes condiciones experimentales:

- Velocidad de acercamiento del vástago a la muestra: 0.1 mm/s
- Fuerza aplicada a la muestra: 5 N
- Tiempo de contacto del vástago con la muestra: 1s
- Velocidad de separación del vástago de la muestra: 10 mm/s.

II.2.8.2. Loop tack

La pegajosidad o tack de los PSAs se ha evaluado mediante el ensayo de *loop tack* a 24 °C y una humedad relativa de 20% utilizando distintos sustratos metálicos (acero inoxidable, aluminio) y poliméricos [acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y policarbonato (PC)]. Las medidas de loop tack se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D6195.⁵ Las probetas utilizadas en el ensayo de *loop tack* se prepararon siguiendo el procedimiento experimental general descrito en la sección II.1.4. Una vez formada la película de adhesivo sobre film de PET se cortaron las probetas con las dimensiones 25.4 x 177.8 mm, las cuales se plegaron para forma un bucle en la mordaza superior del equipo de análisis de textura Texture Analyzer TA.XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra). Después, la muestra se aproximó sin control de presión a la superficie del sustrato hasta generar un

área de contacto de 25.4 x 25.4 mm. Inmediatamente después, el film de PSA se separó de la superficie del sustrato a una velocidad controlada de 10 mm/s (Figura II.15). El valor de loop tack se obtuvo a partir de la fuerza máxima por área de superficie necesaria para separar completamente el bucle de la superficie del sustrato. Los valores obtenidos son la media aritmética de 5 réplicas.

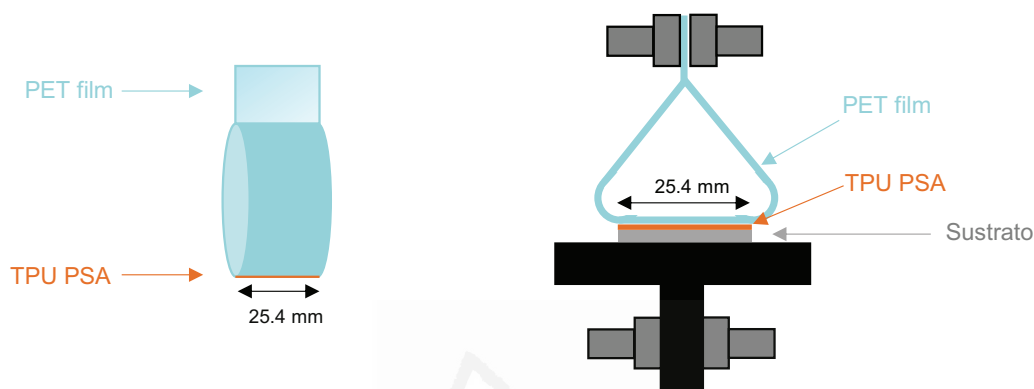


Figura II.15. Esquema general del ensayo de *loop tack* de los PSAs de poliuretano.

II.2.9. Medidas de adhesión en pelado a 180°

Las medidas de adhesión o de resistencia a la separación bajo esfuerzos de pelado a 180° (Figura II.16) se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D3330/D3330M-04 (2018).⁶ Las medidas de pelado a 180° fueron evaluadas en uniones diferentes sustratos/TPU/ film de PET. Las dimensiones de las probetas de sustrato rígido fueron 3 cm x 15 cm y las de PET de 3 cm x 18 cm (más largas para que el film PET cubriera toda la unión adhesiva deseada y pudiera plegarse hasta la mordaza superior del equipo de ensayos). El área en la que se aplicó el adhesivo sobre el film de PET fue de 21 cm² (3 cm de ancho y 7 cm de largo), dejando parte del film de PET sin adhesivo para sujetarlo a las mordazas. Los sustratos rígidos empleados para las medidas de adhesión a 180° fueron sustratos metálicos (acero inoxidable y aluminio) y sustratos poliméricos (ABS y PC). Todos los sustratos rígidos se limpiaron antes de realizar la unión con isopropanol (Jaber S.A., Madrid, España) para eliminar cualquier impureza presente en la superficie.

La preparación de las uniones adhesivas se realizó a partir de disolución de TPU en base solvente (su preparación se describió en la sección II.1.4 de este capítulo) mediante aplicación con varilla de gramaje de 400 μm, para controlar el espesor de la capa de adhesivo final. Tras la evaporación total del disolvente, se colocó la probeta de film de PET

con el film de TPU sobre la superficie del sustrato rígido, presionando manualmente, y pasando por encima 30 veces un rodillo revestido de caucho de 2 Kg.

La adhesión a pelado a 180° se midió en una máquina de ensayos universal INSTRON 4411 (Instron Ltd., Buckinghamshire, Inglaterra) a una velocidad de pelado de 152 mm/min (Figura II.16). Los valores obtenidos son la media aritmética de 5 réplicas tomadas a 24 °C y una humedad relativa de 20%. El tipo de fallo de las uniones adhesivas se determinó visualmente.

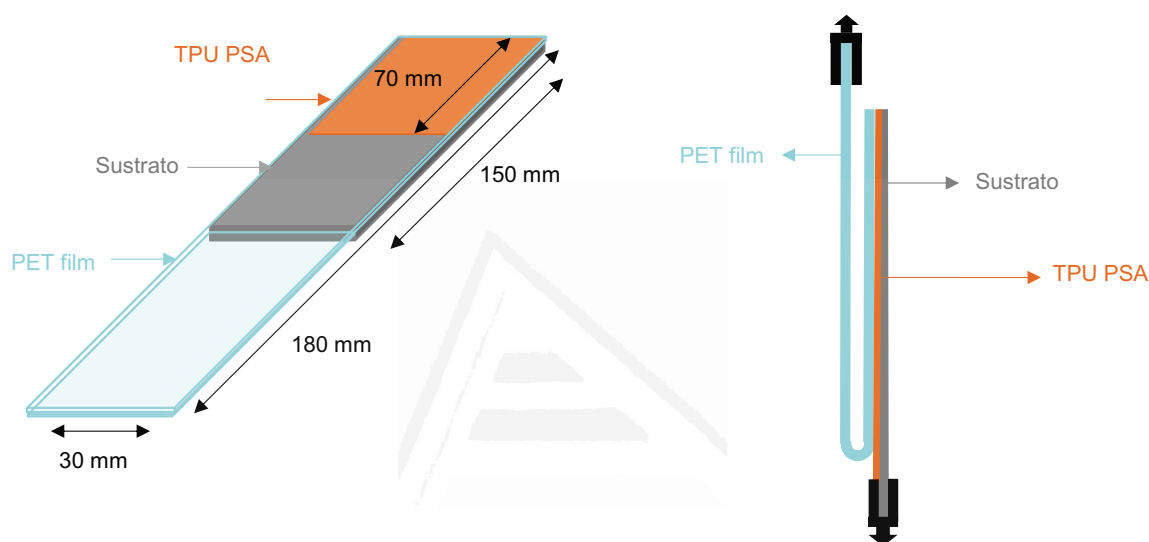


Figura II.16. Esquema general del ensayo de pelado a 180°.

II.2.10. Medidas de la resistencia estática bajo esfuerzos de cizalla

Los ensayos de *creep* (resistencia estática bajo esfuerzos de cizalla) permiten estimar la cohesión de adhesivos PSAs. En este estudio se han realizado las medidas de *creep* de los PSAs de poliuretano siguiendo la norma ASTM D3654/D3654M-02.⁷

La preparación de las probetas para realizar los ensayos de *creep* se llevó a cabo depositando una disolución de TPU en MEK sobre film de PET de dimensiones 15 x 22 cm, extendiendo la capa de adhesivo con una varilla de gramaje de 400 μm para obtener un espesor de TPU sólido de 50 μm . Con ayuda de un cúter de doble cuchilla, se cortaron las piezas de film de PET con TPU (adhesivo TPU PSA) para obtener tiras de dimensiones 2.5 cm x 22 cm. Antes de unir las tiras adhesivas a una pieza de acero inoxidable 304 pulido, se limpió su superficie con MEK para eliminar grasa y contaminantes, dejando evaporar el disolvente durante 15 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se

unió el adhesivo TPU PSA sobre la zona central de la pieza limpia de acero inoxidable 304 pulido en un área de 2.5 x 2.5 cm. A continuación, en el extremo opuesto de la unión, se colocó una pieza metálica en la parte inferior plegándola sobre sí misma a una distancia de 6 cm de la parte superior, fijándola con una grapa (Figura II.17); en el extremo inferior de la pieza de metal existe un agujero del que posteriormente se colgó una pesa de 1 Kg. Se pasó 30 veces un rodillo de mano de 2 Kg sobre el área de la unión film de PET con el adhesivo TPU PSA/pieza de acero inoxidable 304 pulida. Las uniones se colocaron en vertical en un equipo Room temperature 10 bank shear tester (ChemInstruments, Fairfield, USA) poniendo un peso de 1 Kg en su parte inferior (Figura II.17). En este equipo se mide el *holding time* que es el tiempo que tarda en caer la pieza del adhesivo TPU PSA separándose de la pieza de acero inoxidable 304 pulido. Las medidas fueron tomadas a 24 °C y 20% de humedad relativa y se realizaron tres réplicas para cada adhesivo TPU PSA, promediando los resultados obtenidos.



Figura II.17. Esquema general del ensayo de *creep* de los adhesivos TPU PSA.

II.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASTM D4274-99. Standard test methods for testing polyurethane raw materials: determination of hydroxyl numbers of polyols; **1999**.
- [2] ASTM D4274-99. Standard test methods for polyurethane raw materials: Determination of the isocyanate content of aromatic isocyanate; **2014**.
- [3] Vickerman, J. C. *Surface Analysis, The Principal Techniques*; John Wiley and Sons: New York, 1997.
- [4] ASTM D2979-16. Standard test method for pressure-sensitive tack of adhesives using an inverted probe machine; **2016**.
- [5] ASTM D6195-03. Standard test methods for loop tack; **2011**.
- [6] ASTM D3330/D3330M-04(2018). Standard test methods for peel adhesion of pressure-sensitive tapes; **2018**.
- [7] ASTM D3654/D3654M-02. Standard test methods for shear adhesion of pressure-sensitive tapes; **2002**.

CAPÍTULO III

Síntesis y caracterización de adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Parte de los resultados experimentales de este capítulo han sido patentados (M. Fuensanta, J. M. Martín-Martínez. Adhesivos termoplásticos de poliuretano sensibles a la presión con pegajosidad controlada en un corto rango de temperatura. Solicitud de patente **P/2017314444**) y se han publicado en una revista del cuartil Q1 de la WoS (M. Fuensanta, J. M. Martín-Martínez. Thermoplastic polyurethane coatings made with mixtures of polyethers of different molecular weights with pressure sensitive adhesion property. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *118*, 148–156).

III. Síntesis y caracterización de adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos

III.1. INTRODUCCIÓN

Los adhesivos sensibles a la presión adhesivos se utilizan comúnmente en la fabricación de cintas autoadhesivas y etiquetas, cintas de una cara o doble cara, embalaje, notas autoadhesivas, parches etc.¹ Generalmente, los polímeros que se usan para fabricar PSAs son cauchos sintéticos, polímeros acrílicos, siliconas, poliésteres y poliuretanos.² Debido a las regulaciones medioambientales, los disolventes orgánicos deben eliminarse de las formulaciones de PSAs, por lo que se han desarrollado diversas alternativas tales como los PSAs en base agua,^{3,4} los PSAs termofusibles (en inglés comúnmente llamados hot melt PSAs, siglas HMPSAs),⁵ los PSAs curados por radiación UV⁶ y los PSAs de curado por haces de electrones.⁷

La principal característica de un PSAs es que puede formar uniones adhesivas inmediatas con numerosos sustratos aplicando una ligera presión durante un periodo corto de tiempo. Esta propiedad característica y única de los adhesivos sensibles a la presión está relacionada directamente con su naturaleza viscoelástica.

Por un lado, la componente viscosa facilita la mojabilidad con el sustrato para obtener un buen contacto durante la unión, y por otro lado, la componente elástica le confiere la cohesión necesaria para resistir los esfuerzos de cizalla y desprendimiento durante la separación de la unión. El adecuado balance de estas propiedades es crítico en el diseño del PSA. Los polímeros idóneos para la fabricación de PSAs son los que poseen estructura segmentada, ya que esta permite tener un mayor control de sus propiedades viscoelásticas, ya que las propiedades elásticas las imparten los segmentos rígidos, mientras que las propiedades viscosas son impartidas por los segmentos flexibles. En este sentido, los poliuretanos termoplásticos son aptos para la fabricación de PSAs, puesto que sus propiedades pueden ajustarse debido a la relación estructura-propiedades modificando la relación de segmentos rígidos y segmentos flexibles termodinámicamente incompatibles.⁸ Los segmentos flexibles están formados por polioles de alto peso molecular que proporcionan flexibilidad al esqueleto del polímero, mientras que los segmentos rígidos están constituidos por el diisocianato y un diol o una diamina de bajo peso molecular (extendedor de cadena) que le confieren propiedades mecánicas.

Los poliuretanos no presentan propiedades típicas de un PSA debido a su baja pegajosidad y baja fuerza de pelado. Debido a ello, se han propuesto diferentes metodologías para desarrollar PSAs de poliuretano. Existen algunos trabajos patentados que proponen la adición de agentes de pegajosidad (en inglés tackifiers) o la combinación con otros polímeros para obtener PSAs de poliuretano, ya que así se puede ajustar la temperatura de transición vítrea y disminuir el módulo elástico a temperatura ambiente de los poliuretanos.^{9,10} Desafortunadamente, estos PSA de poliuretano aumentan su fuerza de pelado con el tiempo, y al ser retirados del sustrato pueden producir daños al mismo. Además, con el tiempo el agente de pegajosidad tiende a migrar a la superficie del sustrato.^{11,12} En una aproximación diferente, Nakamura y colaboradores¹³ han demostrado que la adición del agente de reticulación o entrecruzamiento (trimetilolpropano/2,4-toluen diisocianato) aumenta la fuerza de pelado de PSAs de poliuretano y el tack medido con el test *rolling tack* no dependía de la velocidad de desplazamiento de la bola de acero.

Otra aproximación para la síntesis de PSAs basados en poliuretano es el "grafting" o injerto. Baron y colaboradores¹⁴ llevaron a cabo la síntesis de poliuretanos de injerto utilizando el método del prepolímero, y encontraron que la relación entre segmentos rígidos y flexibles junto con la existencia de fragmentos cristalizables podrían mejorar las propiedades de adhesión de los PSAs de poliuretano. En otro estudio diferente,¹⁵ se sintetizaron PSAs basados en poliuretano a partir de polipropilén glicoles (PPGs) de distinto peso molecular, polibutadieno terminado en hidroxilo y diisocianatos alifáticos. Estos PSAs

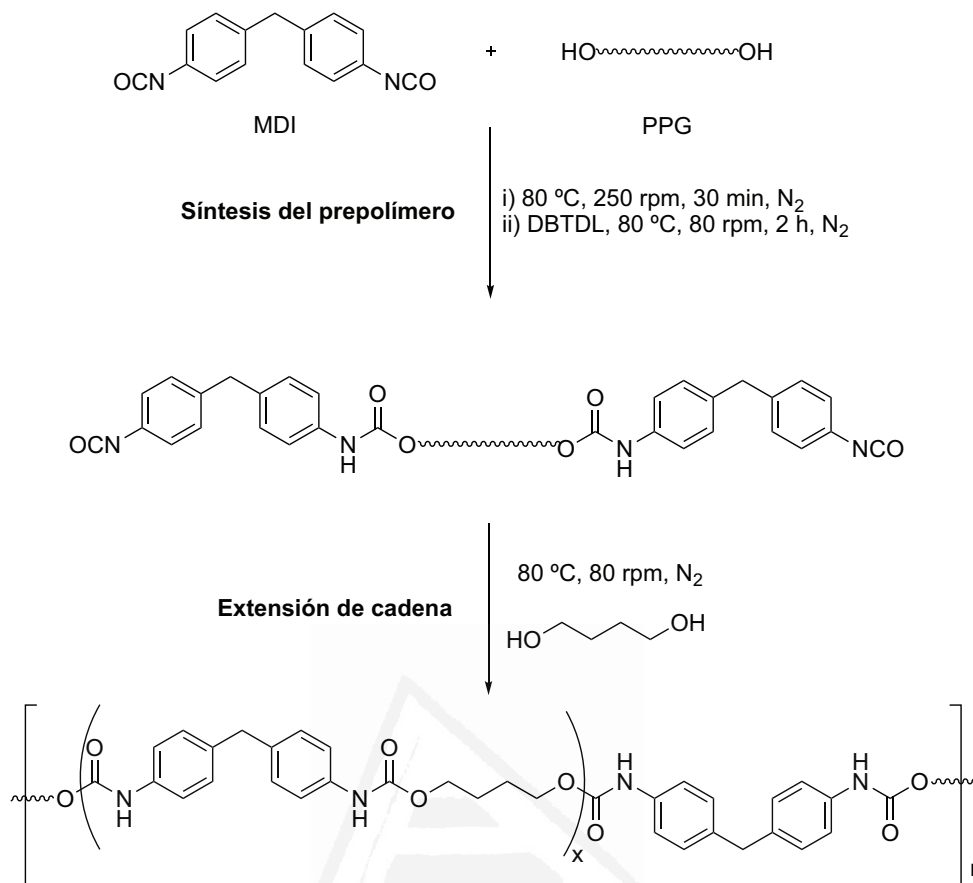
mostraron que un aumento del peso molecular del PPG produce un aumento del módulo elástico del PSA de poliuretano, mientras que un aumento del contenido de polibutadieno terminado en hidroxilo aumenta la adhesión, además de tener una buena cohesión.

Otra estrategia usada para la síntesis de PSAs de PU es el uso de dispersiones de poliuretano híbridas. López y colaboradores¹⁶ utilizaron polimerización por miniemulsión por radicales libres para la síntesis de acrílicos/poliuretanos híbridos, cuya microestructura se modificó agregando dioles diferentes como extensores de cadena. El uso de bisfenol A como extensor de cadena condujo a la obtención de PSAs con una mayor cohesión, debido a una mayor densidad de reticulación, y una viscoelasticidad aceptable. En una publicación posterior, los mismos autores encontraron que el aumento de la concentración del agente de transferencia de cadena aumenta la adhesión de los PSAs de poliuretanos híbridos debido a un menor contenido de gel y una mayor movilidad de la cadena.¹⁷ Mediante la polimerización en miniemulsión de polímeros acrílico/poliuretano híbridos, Degrandi-Contraires y colaboradores^{18,19} prepararon un prepolímero de poliuretano injertado en la estructura acrílica a través de un monómero reactivo.

En este capítulo de la tesis doctoral, se propone la preparación de nuevos adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos (TPU PSAs). Los TPU PSA se prepararon utilizando el método de prepolímero y los reactivos empleados en la síntesis fueron diisocianato de metilendifenilo (MDI), 1,4-butanodiol (BD) y mezclas de polipropileno glicoles (PPGs) de diferentes pesos moleculares (1000 y 2000 Da). En este capítulo se demuestra que se pueden obtener TPU PSAs mediante un diseño adecuado de la estructura segmentada del poliuretano, es decir, mediante control del grado de separación de fases de los segmentos rígidos y flexibles.

III.2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los TPUs se prepararon empleando MDI, BD y PPGs de peso molecular 1000 y 2000 g/mol con una relación NCO/OH de 1.10, empleando el método del prepolímero. El esquema de síntesis de los TPUs se muestra en el Esquema III.1 y la nomenclatura utilizada y el contenido en segmentos rígidos de los distintos TPUs se muestra en la Tabla III.1.



Esquema III.1. Esquema general de síntesis de TPUs empleada en este capítulo de tesis doctoral.

Tabla III.1. Nomenclatura y reactivos usados en la síntesis de TPUs. Relación NCO/OH = 1.10.

TPU	PPG2000 (% en peso)	PPG1000 (% en peso)	SR(%) ^a
TPU-PPG2000	100	-	12.5
TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25)	75	25	15.1
TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50)	50	50	17.6
TPU-PPG2000(25)/PPG1000(75)	25	75	19.9
TPU-PPG1000	-	100	22.0

^a El contenido en segmentos rígidos (SR) se calculó a partir de la ecuación: $SR = 100 \times [m_{MDI} + m_{BD}]/m_{total}$.

La caracterización de las películas sólidas de TPU se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja (ATR-IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y reología de platos paralelos.

La caracterización de las propiedades adhesivas de los TPUs se llevó a cabo mediante medidas de pegajosidad y medidas de adhesión en pelado a 180°.

Las condiciones en las que se han realizado la caracterización de los polioles y los TPUs han sido descritas en el Capítulo II de este trabajo de tesis doctoral.

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.3.1. Caracterización estructural de los poliuretanos termoplásticos

La Figura III.1 muestra los espectros ATR-IR de los polioles empleados en la síntesis de los TPUs (PPG2000, PPG1000). Como se espera, los espectros de ATR-IR de ambos polioles son muy similares y muestran las bandas características de poliéter polioles. A $3455\text{-}3476\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda ancha correspondiente a vibración de tensión del grupo O–H, una banda muy intensa a $1094\text{-}1089\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión asimétrica del grupo C–O–C, las bandas de tensión del grupo –CH₃ a 2970 y 1372 cm^{-1} y las correspondientes a los grupos metilenos a 2930 , 2868 , 1454 , 927 y 837 cm^{-1} .

La Figura III.2 muestra los espectros ATR-IR de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas de ambos. Para poder comparar las intensidades de las bandas, todos los espectros se han normalizado con respecto a la banda de vibración de tensión del grupo N–H puesto que en todos ellos se ha mantenido constante la relación NCO/OH = 1.10. Todos los espectros de ATR-IR de los TPUs muestran las mismas bandas de absorción: vibración de tensión del grupo uretano correspondiente a N–H a 3513 cm^{-1} y 3302 cm^{-1} , vibración de tensión de C–H del poliol a 2970.2868 cm^{-1} y 1453 y 1373 cm^{-1} , banda intensa a $1090\text{-}1017\text{ cm}^{-1}$ característica de la vibración de tensión del enlace C–O–C del poliol, la banda de vibración de tensión C=O del grupo uretano a 1728 cm^{-1} y las bandas de absorción de los grupos amida II y amida III a 1534 y 1223 cm^{-1} respectivamente. Además, se observan las bandas características del anillo aromático del MDI a 1412 , 817 y 512 cm^{-1} .²⁰

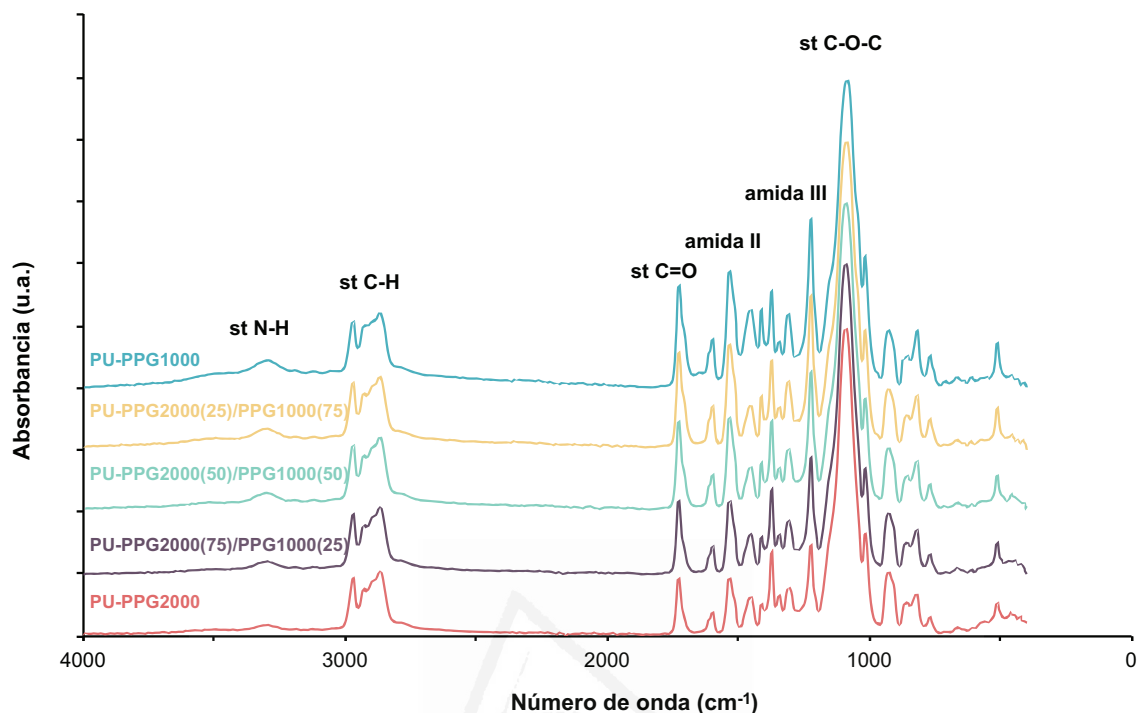
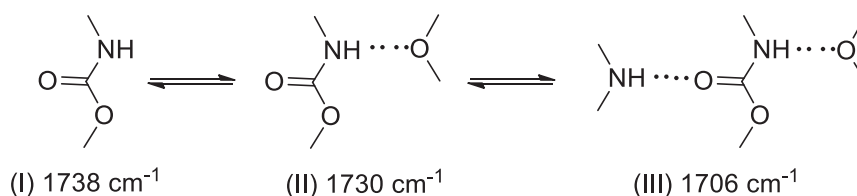


Figura III.2. Espectros ATR-IR de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas de PPG1000 + PPG2000. Vibración de tensión, st; vibración de deformación δ .

La banda de tensión del grupo carbonilo de los TPUs no es simétrica lo que da evidencia de la existencia de grupos uretanos libres y enlazados mediante enlaces de hidrogeno (Figura III.3). La asignación de las distintas contribuciones de la banda de tensión del grupo C=O correspondiente a uretanos libres y asociados se ha llevado a cabo de acuerdo con la literatura.^{21,22} Según datos bibliográficos,^{21,22} a 1738 cm^{-1} se observa la contribución correspondiente al uretano libre (no unido por enlaces de hidrogeno), a 1728 cm^{-1} se observa el uretano libre y el N-H asociado al grupo éter, y a 1708 cm^{-1} se observa el grupo uretano enlazado por enlaces de hidrógeno (Esquema III.2).



Esquema III.2. Esquema general del equilibrio entre grupos carbonilo libres y enlazados.

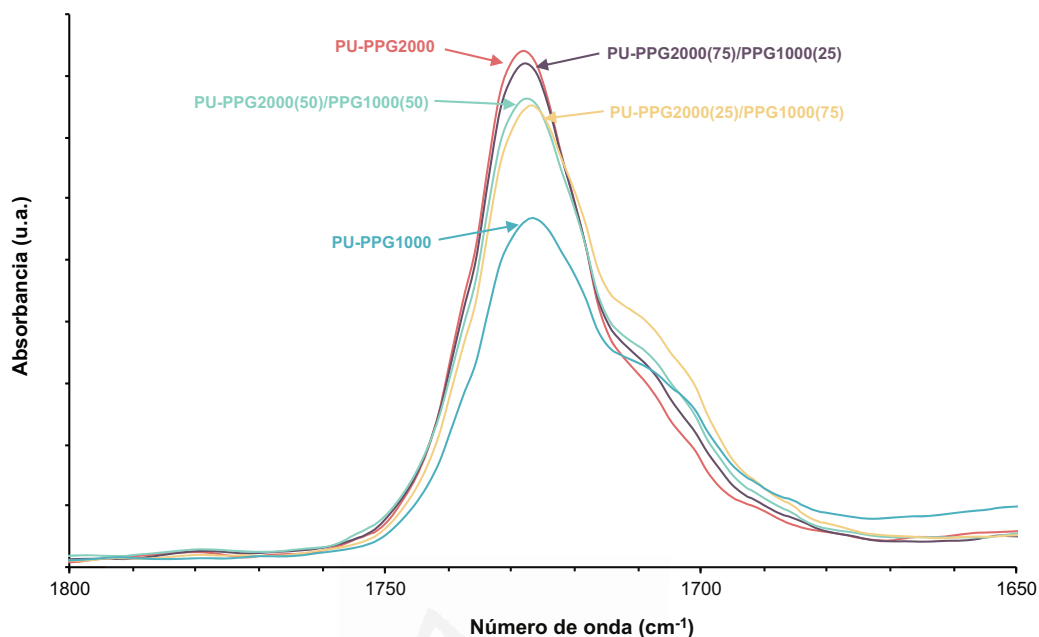


Figura III.3. Ampliación de la región del grupo carbonilo ($1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) de los espectros ATR-IR de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas de PPG1000 + PPG2000.

Para determinar la contribución relativa de los grupos uretano libres y enlazados en los TPUs se llevó a cabo el ajuste de la curva de la región carbonilo de los espectros ATR-IR. Para ello, se usó la función de Gauss y se fijó las bandas a 1728 cm^{-1} como contribución al grupo uretano libre y a 1708 cm^{-1} como la contribución de uretano enlazado. A modo de ejemplo, la Figura III.4 muestra la deconvolución del espectro de ATR-IR del TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25); las deconvoluciones de las bandas del carbonilo de los demás TPUs se incluyen en el anexo de este trabajo.

La Figura III.5 muestra la variación del porcentaje de uretanos libres y enlazados de los TPUs en función del contenido de PPG1000. Los grupos uretano libre domina en la estructura de los TPUs que contienen un porcentaje en peso menor o igual a 50% de PPG1000; sin embargo, los grupos uretano enlazado son más significativos en los TPUs con un porcentaje en peso igual o superior al 75% de PPG1000. Además, el aumento de la cantidad de PPG2000 en los TPUs aumenta el porcentaje de uretano libre y disminuye el del uretano enlazado. La mayor fracción de grupos de uretano enlazados indica un menor grado de separación de fase entre los segmentos rígidos y flexibles de los TPUs.

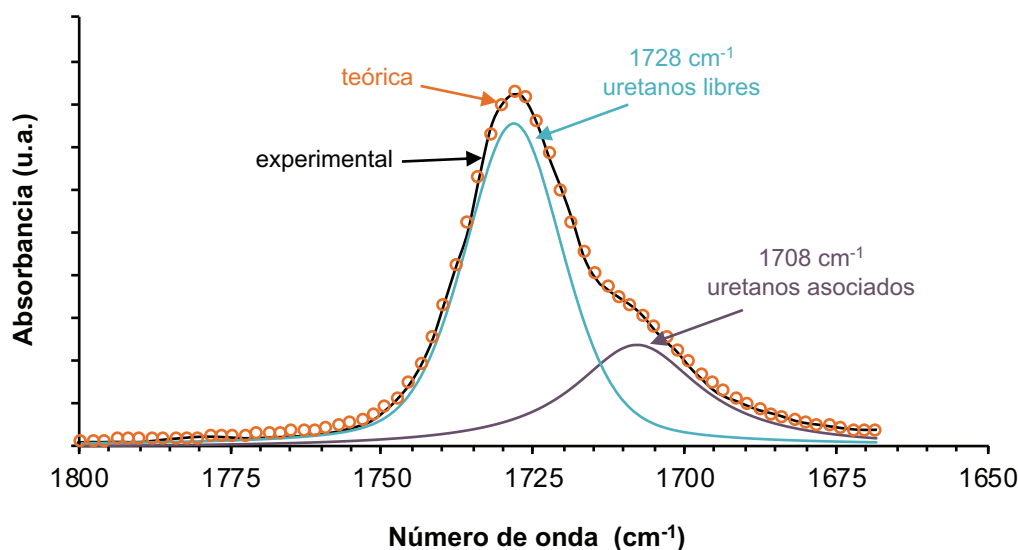


Figura III.4. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25).

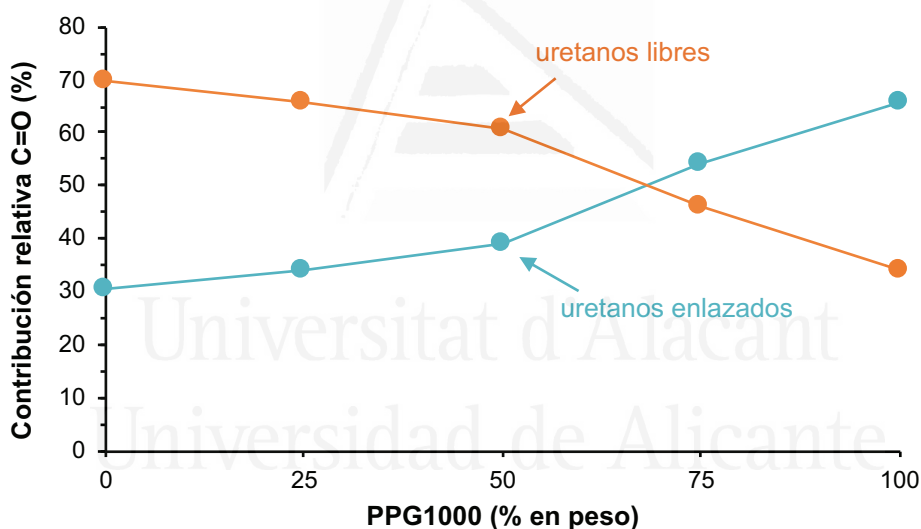


Figura III.5. Variación de las contribuciones relativas de uretanos libres y enlazados de los TPUs en función del contenido de PPG1000.

El grado de separación de fases en un poliuretano termoplástico se rige por su composición y la relación NCO/OH, entre otros factores.⁸ En este trabajo, las diferentes estructuras de los TPUs pueden atribuirse a cambios en el grado de separación de fases debido a su contenido diferente de polioles con diferentes pesos moleculares. Sin embargo, también hay que tener en cuenta que los diferentes contenidos en PPG1000 y PPG2000 producen cambios en los contenidos del segmento rígidos (SR) de los TPUs (Tabla III.1).

Para discriminar la influencia de la cantidad de polioliol y el contenido del segmento rígidos en la estructura de los TPUs, se sintetizaron tres TPUs con el polioliol PPG2000 y variándose la relación NCO/OH entre 1.10 y 1.35. Estos tres TPUs presentan un contenido en segmentos rígidos muy similar (12.5-13.0%). A partir de los espectros ATR-IR de los TPUs, se obtienen los contenidos de grupos uretano libre y enlazado. La deconvolución de la región del carbonilo del espectro de ATR-IR de los tres TPUs sintetizados con NCO/OH entre 1.10 y 1.35 se incluyen en el anexo de este trabajo.

La Figura III.6 muestra que el porcentaje de grupos uretano libre es más alto que el porcentaje de uretanos enlazados mediante enlace de hidrógeno, obteniéndose porcentajes similares en todos los TPUs, independientemente de su relación NCO/OH. Por tanto, se concluye que la estructura de los TPUs obtenidos con mezclas de PPG1000 y PPG2000 se influyen más por su contenido de sus segmentos flexibles que por la relación NCO/OH.

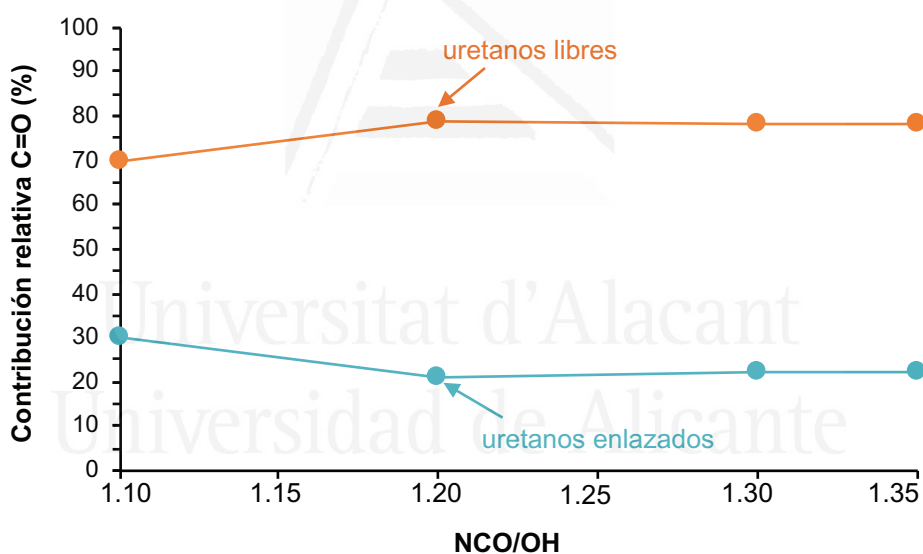


Figura III.6. Variación de la contribución relativas de uretanos libres y enlazados de los TPUs en función de la relación NCO/OH.

La estructura de los TPUs también se analizó mediante DSC. Los termogramas DSC de los polioliol PPG 1000 y PPG2000 mostraron una única transición vítrea a $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$, independientemente de su peso molecular (Figura II.4 del Capítulo II).

Los termogramas de DSC del segundo barrido de calentamiento de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000 se muestran en la Figura III.7. Todos los termogramas de DSC de los TPUs muestran una única transición vítrea (T_g) de los segmentos flexibles, la cuál aumenta al aumentar su contenido de PPG1000, lo que indica un menor grado de separación de fases; además, los valores de T_g de los TPUs son mayores que los de los polioles.

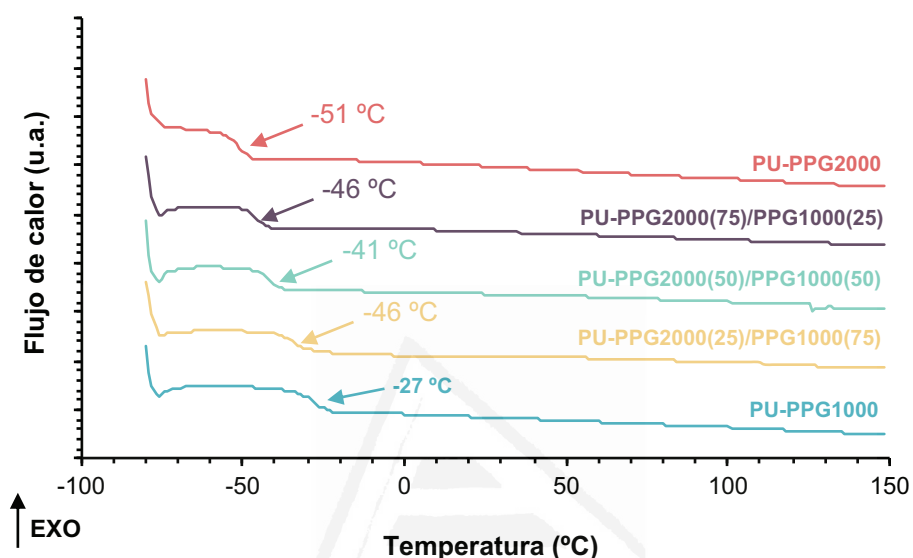


Figura III.7. Termogramas DSC de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000. Segundo ciclo de calentamiento.

En el Capítulo II de este trabajo de tesis doctoral, se mostró que el polirol PPG2000 comienza a descomponer antes que PPG1000, y ambos polioles descomponen a temperatura similar (350-351 °C) (Figuras II.5 y Tabla II.3 del Capítulo II).

La degradación térmica y la estructura de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000 se analizó mediante TGA (Figura III.8a). El inicio de la descomposición térmica de TPU-PPG2000 se produce a una temperatura más alta que en el resto de los poliuretanos. La Tabla III.2 muestra las temperaturas a las que se pierden 5 ($T_{5\%}$) y 50 ($T_{50\%}$) % en peso, y la temperatura de descomposición máxima (T_{max}) de los TPUs. Los valores más altos de $T_{5\%}$ y $T_{50\%}$ corresponden a PU-PPG2000 y, curiosamente, los más bajos corresponden a TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25), en lugar de a TPU-PPG1000. Además, los valores de $T_{5\%}$ de los TPUs preparados con mezclas de PPG1000 + PPG2000 son más bajos que las preparadas con un único polirol. Por lo tanto, las estructuras de las TPUs se afectan por su contenido en polioles de diferentes pesos moleculares.

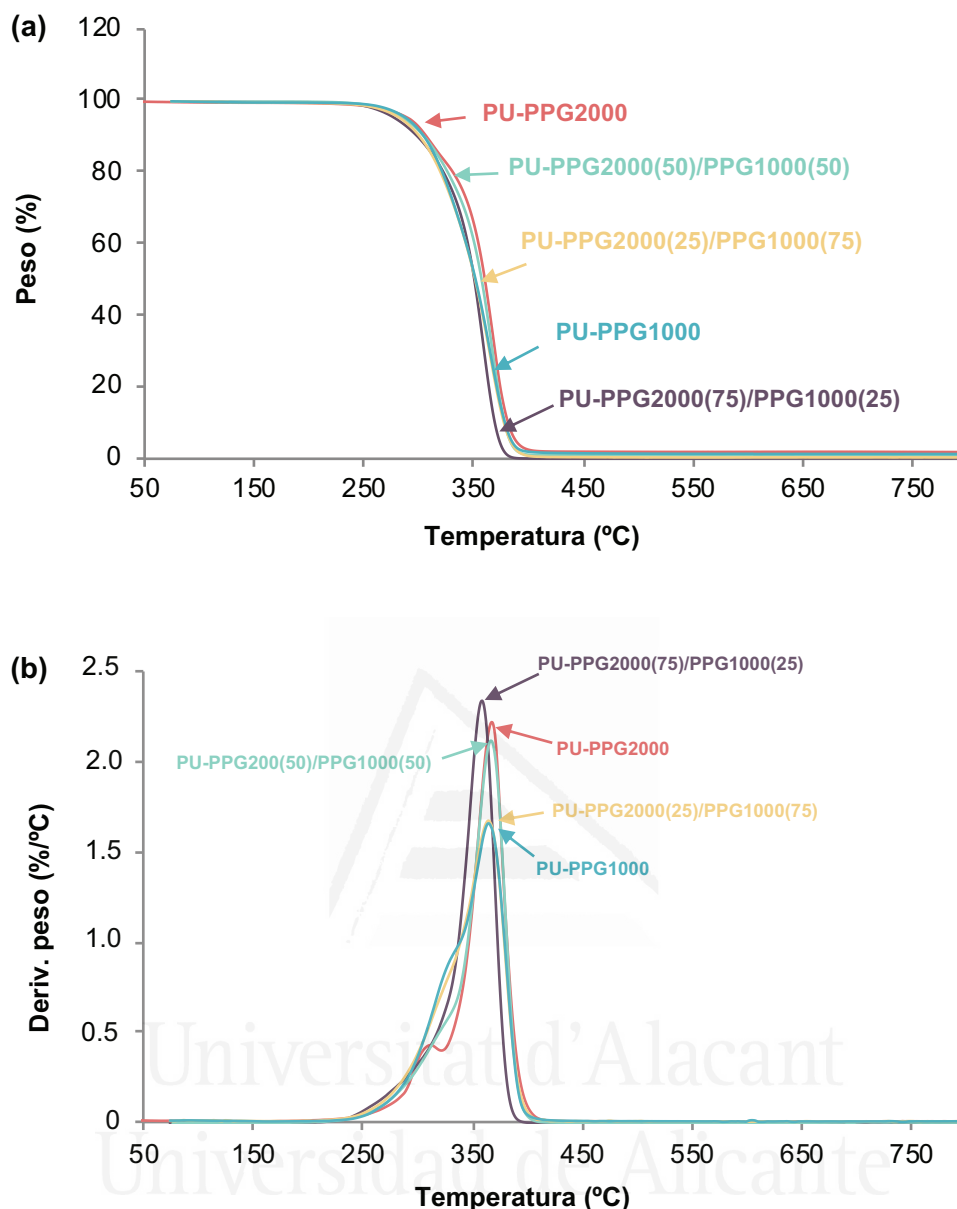


Figura III.8. Variación de (a) la pérdida de peso y de (b) la derivada del peso en función de la temperatura de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000. Experimentos TGA.

Tabla III.2. Temperaturas a las que se pierden 5 ($T_{5\%}$) y 50 ($T_{50\%}$) % en peso, y la temperatura de descomposición máxima (T_{max}) de los TPUs. Experimentos TGA.

TPU	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{max} (°C)
TPU-PPG2000	291	360	368
TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25)	278	351	359
TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50)	286	357	365
TPU-PPG2000(25)/PPG1000(75)	282	351	365
TPU-PPG1000	287	351	365

Todos los TPUs muestran dos descomposiciones térmicas, que pueden distinguirse más claramente en los gráficos DTGA de la Figura III.8b. La temperatura máxima y la pérdida de peso de las dos descomposiciones térmicas de los TPUs se dan en la Tabla III.3. La descomposición térmica a 310-329 °C corresponde a la descomposición de los dominios rígidos de uretano y la de 359-368 °C corresponde a la de los dominios flexibles de polioliol.²³ La descomposición térmica de los dominios flexibles de los TPUs se produce a una temperatura más alta que en los polioles, y debido a que la estructura de los TPUs está dominada por los segmentos flexibles, sus principales pérdidas de peso se producen a temperaturas entre 359 y 368 °C. TPU-PPG2000 muestra una distribución más clara entre las descomposiciones térmicas de los segmentos rígidos y flexibles debido a que posee un mayor grado de separación de fases. Sin embargo, la adición de un 25% en peso de PPG1000 disminuye notable del grado de separación de fases evidenciado por la presencia de un hombro en el termograma DTGA a 311 °C (Figura III.8b) y pérdidas de peso de dominios rígidos y flexibles son similares a los de TPU-PPG2000; además, los valores de $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ y T_{max} para TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25) son más bajos en comparación con los demás TPUs.

Por otro lado, las pérdidas de peso debidas a los dominios rígidos aumentan y las de los dominios flexibles disminuyen al aumentar el contenido de PPG1000 de los TPUs. Mientras que la temperatura a la que descomponen los dominios flexibles es similar en todos los TPUs, a excepción de TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25), las temperaturas de las descomposiciones térmicas de los dominios rígidos aumenta desde 310 °C en TPU-PPG2000 a 326 °C en TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50), lo que indica la existencia de interacciones más fuertes; sin embargo, las descomposiciones térmicas de los dominios rígidos de los TPUs preparados con una cantidad igual o superior a 50% de PPG1000 son similares.

Tabla III.3. Temperaturas y pérdidas de peso de las dos descomposiciones térmicas de los TPUs. Experimentos TGA.

TPU	1ª degradación		2ª degradación		Residuo
	T_1 (°C)	Pérdida de peso ₁ (%)	T_2 (°C)	Pérdida de peso ₂ (%)	
TPU-PPG2000	310	16	368	82	2
TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25)	311	16	359	84	0
TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50)	326	23	365	76	1
TPU-PPG2000(25)/PPG1000(75)	326	26	365	73	1
TPU-PPG1000	329	35	365	63	2

III.3.2. Propiedades viscoelásticas de los poliuretanos termoplásticos

Una de las principales características que posee un adhesivo sensible a la presión es su naturaleza viscoelástica. Por ello se han estudiado las propiedades viscoelásticas de los TPUs. En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos de reología plato-plato con barridos de amplitud para determinar la región de viscoelasticidad lineal de los TPUs. La Figura III.9 muestra la variación del módulo de elástico y viscoso en función de la amplitud a 25 °C de los TPUs. La Figura III.9 muestra valores constantes de módulos en el rango de amplitudes entre 0.01 y 5%. También se observa que la región de viscoelasticidad lineal es más amplia al aumentar la cantidad de PPG2000 en el TPU. Por lo tanto, se seleccionó el valor de 2.5% de amplitud para estudiar las propiedades viscoelásticas de los TPUs.

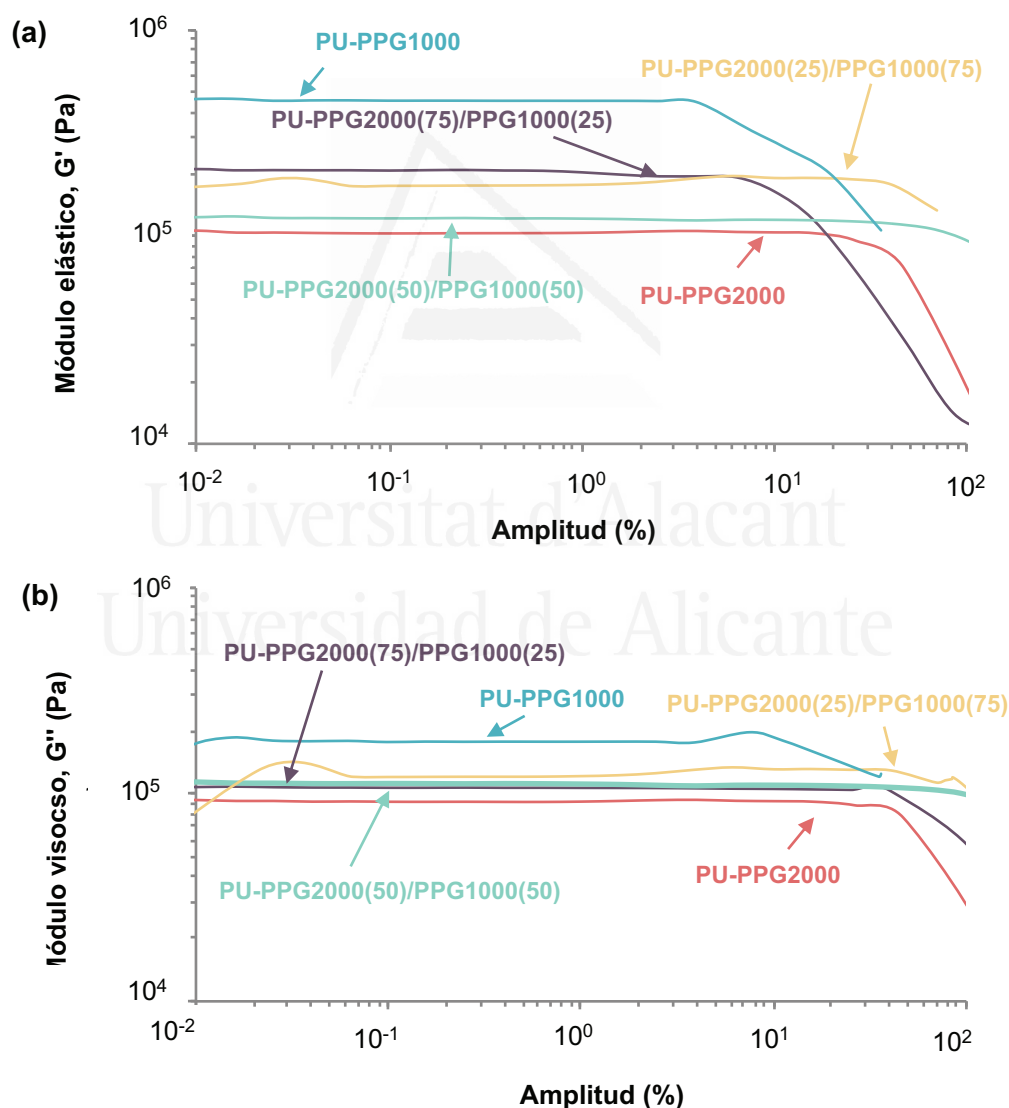


Figura III.9. Variación del (a) módulo elástico y del (b) módulo viscoso en función de la amplitud de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de amplitud a 25 °C.

La Figura III.10a muestra la variación del módulo elástico en función de la frecuencia para los TPUs usando una amplitud del 2.5%. El módulo de elástico más bajo corresponde al TPU-PPG2000 produciéndose un aumento del módulo elástico al aumentar el contenido de PPG1000.

Curiosamente, todos los TPUs presentan una variación del módulo elástico con la frecuencia similar a excepción del TPU-PPG1000, probablemente debido a que presentan un menor grado de separación de fases, de acuerdo con los resultados de TGA. Por otro lado, que todos los TPUs presenten un comportamiento reológico similar en función de la frecuencia sugiere que existe un predominio de las cadenas de polioliol más largas (PPG2000) en el comportamiento viscoelástico de estos TPUs. Además, a 25 °C y una frecuencia de 100 s⁻¹, los módulos elásticos de todos los poliuretanos son inferiores a 3 × 10⁵ Pa (a excepción de TPU-PPG1000), anticipando que todos ellos siguen el criterio Dahlquist.²⁴

Todos los TPUs muestran un cruce entre el módulo elástico y el módulo viscoso en función de la frecuencia. La Figura III.10b muestra, como ejemplo típico, la variación del módulo elástico y módulo viscoso en función de la frecuencia a 25 °C de TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50). Para frecuencias inferiores a 4.4 rad·s⁻¹ G' < G'', que indica un comportamiento reológico viscoso dominante, mientras que a frecuencias superiores a 4.4 rad·s⁻¹, G' > G'' y por tanto el comportamiento reológico dominante es elástico.

La Tabla III.4 recoge los valores de módulo y frecuencia en el cruce de módulos elástico y viscoso para los TPUs. Según la Tabla III.4 el módulo en el cruce de módulos de los TPUs aumenta al aumentar el contenido en PPG1000. En general, la frecuencia en el cruce de módulos de los TPUs disminuye al aumentar el contenido en PPG1000, a excepción de TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50) que presenta una frecuencia similar a la del TPU-PPG2000. Por otro lado, el tiempo de relajación (t_R) el cual es la inversa de la frecuencia angular (ω_{cruce}) a 25 °C aumenta al aumentar el contenido de PPG1000 (Tabla III.4). El tiempo de relajación mayor corresponde a TPU-PPG1000, lo que se relaciona con una menor separación de fases. Los demás TPUs muestran valores de t_R mucho menores y similares indicando una mayor separación de fases.

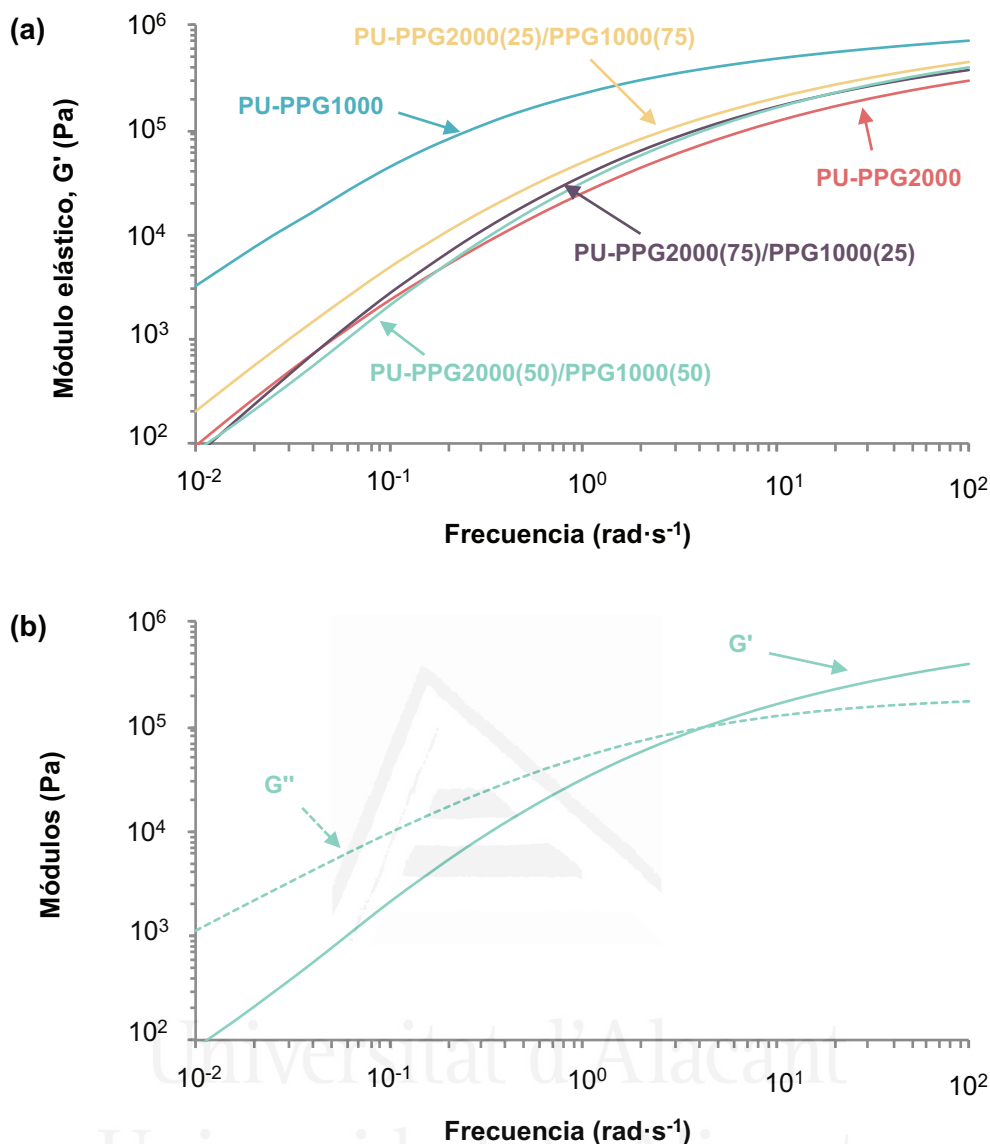


Figura III.10. (a) Variación del módulo elástico en función de la frecuencia a 25 °C de los TPUs y (b) variación del módulo elástico y módulo viscoso en función de la frecuencia a 25 °C de TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50). Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia.

Tabla III.4. Valores de frecuencia (ω_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en el cruce de los módulos elástico y viscoso, y valores de tiempo de relajación (t_R) de los TPUs. Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia a 25 °C.

TPU	G_{cruce} (Pa)	ω_{cruce} (rad·s $^{-1}$)	t_R (s)
TPU-PPG2000	$7.5 \cdot 10^4$	4.25	0.23
TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25)	$8.9 \cdot 10^4$	3.27	0.31
TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50)	$9.9 \cdot 10^4$	4.41	0.23
TPU-PPG2000(25)/PPG1000(75)	$9.6 \cdot 10^4$	2.59	0.38
TPU-PPG1000	$1.2 \cdot 10^5$	0.34	2.91

En este estudio se han empleado las ventanas de viscoelasticidad de Chang para predecir el tipo de PSA.²⁵ Las ventanas de viscoelasticidad de Chang se obtuvieron a partir de los valores de G' y G'' para frecuencias de 0.01 y 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura III.10a). La Figura III.11 muestra las ventanas viscoelásticas de Chang de los TPUs. Todos los TPUs, excepto TPU-PPG1000, pueden considerarse PSAs uso general o reposicionables, ya que sus ventanas de viscoelásticas de Chang se encuentran en el centro y ligeramente desplazados al cuadrante inferior izquierdo, es decir, están en el cuadrante III correspondiente a la región con valores más bajos de G' y G'' . Todos los TPUs, excepto PU-PPG100, muestran ventanas viscoelásticas de Chang similares. Por otro lado, todos los TPUs poseen valores de G' por debajo de $3 \cdot 10^5$ Pa, lo que indica que siguen el criterio de Dahlquist ($G' < 3,3 \cdot 10^5$ Pa);²⁴ sin embargo, el valor de G' a 100 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ de TPU-PPG1000 es $6.9 \cdot 10^5$ Pa, valor que está por encima del criterio Dahlquist y, por tanto, este TPU no mostrará propiedades características de un PSA a 25 °C.

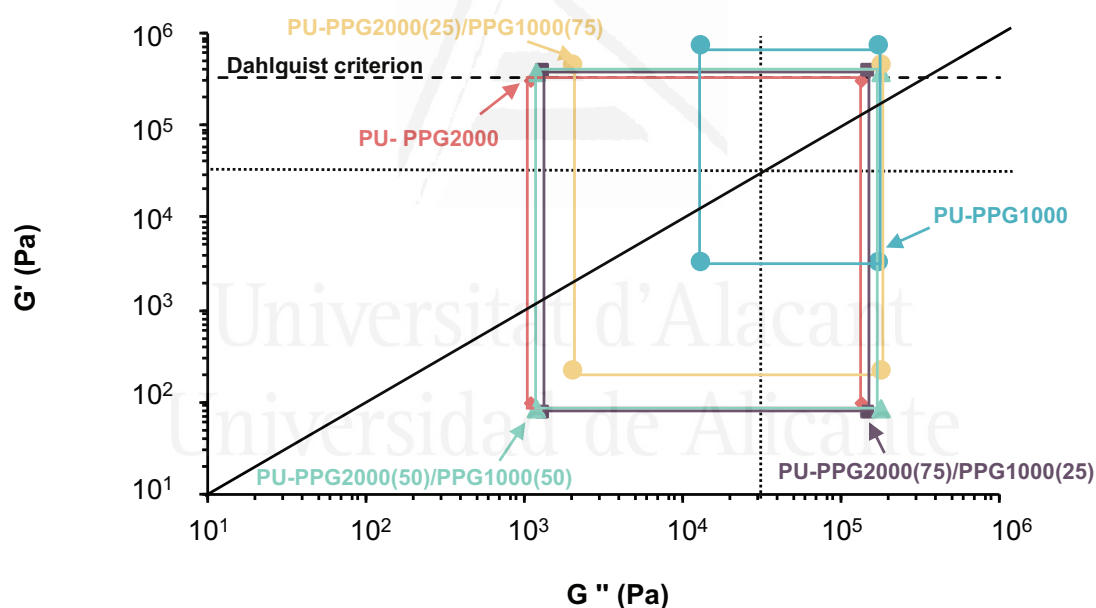


Figura III.11. Ventanas viscoelásticas de Chang a 25 °C de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia. Línea continua sólida corresponde a $G' = G''$ ($\tan \delta = 1$), la línea discontinua indica el criterio de Dahlquist y la línea punteada delimita los cuadrantes de la ventana de Chang.

Las propiedades viscoelásticas de los TPUs también se estudiaron mediante experimentos de reología plato-plato con barridos de temperatura a frecuencia 1 Hz. La Figura III.12 muestra la variación del módulo elástico en función de la temperatura para los TPUs.

TPU-PPG1000, TPU-PPG2000(25)/PPG1000(75) y TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25) presentan valores de módulo elástico similares en función de la temperatura; sin embargo, el TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50) muestra valores de módulo elástico menor de lo esperado. A baja temperatura los TPU-PPG2000, TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50) y TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25) tienen valores de G' por debajo de $3,3 \cdot 10^5$ Pa y, por tanto, son buenos candidatos para ser PSAs puesto que cumplen el criterio de Dahlquist.

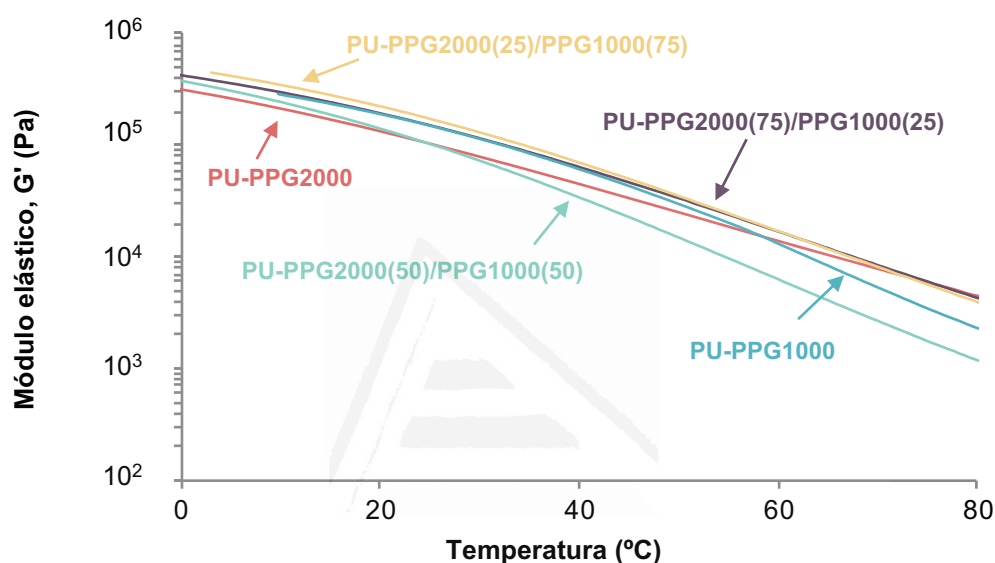


Figura III.12. Variación del módulo elástico en función de la temperatura a 1 Hz de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000 Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura.

Al igual que en las curvas reológicas de los barridos de frecuencia, todos los TPUs mostraron cruce entre los módulos elástico y viscoso. Los valores de temperatura y módulo en el cruce de los módulos elástico y viscoso de los TPUs se muestran en la Tabla III.5. Los módulos del cruce para los TPUs muestran valores similares y las temperaturas de cruce son inferiores a 35 °C. En general, la temperatura en el cruce aumenta al aumentar el contenido de PPG1000 probablemente debido a un menor grado de separación de fase; sin embargo, la temperatura en el cruce es más baja de lo esperado en TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50). Teniendo en cuenta que, por debajo de esa temperatura de cruce, el comportamiento elástico de los TPUs es dominante y por encima de esa temperatura el comportamiento viscoso es dominante, los TPUs pueden presentar buena adhesión a temperaturas por encima y por debajo de la temperatura ambiente.

Tabla III.5. Valores de temperatura (T_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en el cruce de módulos elástico y viscoso, de los TPUs. Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura a 1 Hz.

TPU	T_{cruce} (°C)	G_{cruce} (Pa)
TPU-PPG2000	27	$8.8 \cdot 10^4$
TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25)	32	$1.0 \cdot 10^5$
TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50)	26	$9.9 \cdot 10^4$
TPU-PPG2000(25)/PPG1000(75)	35	$1.0 \cdot 10^5$
TPU-PPG1000	35	$8.1 \cdot 10^5$

III.3.3. Caracterización de la adhesión de los poliuretanos termoplásticos

Las propiedades viscoelásticas desempeñan un papel importante en las propiedades de adhesión de los adhesivos sensibles a la presión. Chu mostró que el módulo elástico a baja frecuencia ($0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$) y a alta frecuencia ($100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$) eran relevantes y necesarios para predecir el comportamiento y las propiedades de PSAs basados en cauchos.²⁷ Por otro lado, para obtener un equilibrio óptimo de las propiedades de adhesión a pelado, pegajosidad y cohesión de los PSA basados en silicona, el valor de G' a una frecuencia de $0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ debe ser inferior a 400 Pa, y el valor de la relación $G' (100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1})/G''(0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1})$ debe estar entre 5 y 300.²⁷ De acuerdo con la Figura III.10a muestra que a 25 ° C los valores de G' a $0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ para los TPUs están entre 0.008 y 350 Pa (TPU-PPG1000 tiene un valor G' mucho más alto a $0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$), anticipando buena adhesión a temperatura ambiente. Por otro lado, la adhesión de los PSA se favorece por el bajo valor de G' a $0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ y la separación de las uniones adhesivas de los PSAs se favorece por los valores altos de G' y G'' a $100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.²⁸ Por lo tanto, se puede anticipar que las uniones preparadas con TPUs se verá favorecida cuando aumente el contenido de PPG2000 (G' a $0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$) y la separación de las uniones se favorecerá cuando aumente el contenido de TPU-PPG1000, es decir, buena cohesión pero baja adherencia.

La Figura III.13 muestra las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas en el ensayo de *probe tack* a 25 °C para los TPUs colocados sobre una placa de acero inoxidable. Todas las curvas esfuerzo-deformación se caracterizan por la ausencia de fibrilación, es decir, la sonda de acero se desprendió limpiamente de la superficie del adhesivo.²⁹ El valor de pegajosidad se tomó del máximo de las curvas esfuerzo-deformación. Los TPUs con un contenido en PPG2000 mayor o igual a 50% dieron valores de pegajosidad más altos y similares correspondiéndose con TPUs con un mayor grado de separación de fases y un menor contenido de uretano enlazado.

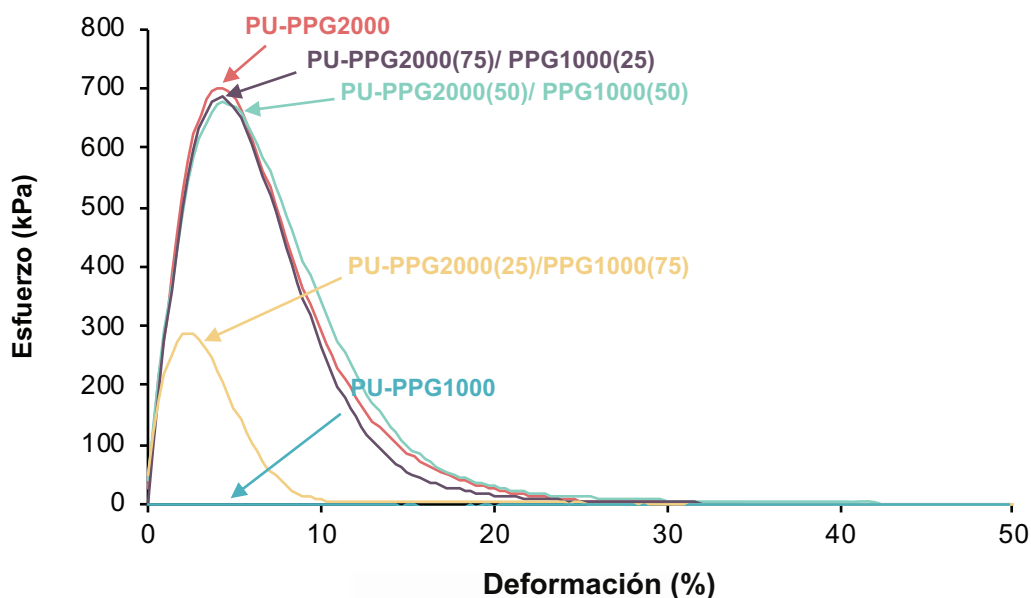


Figura III.13. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000 preparados sobre acero inoxidable 304.

Como se vio en los ensayos de reología plato-plato el valor de temperatura de cruce de módulos elástico y viscoso osciló entre 26 °C y 35 °C (Tabla III.5), y por tanto los TPUs deben mostrar buena adhesión a temperaturas por debajo y por encima de la temperatura ambiente. Por esa razón, se llevaron a cabo medidas de pegajosidad a 10, 25 y 37 °C (Figura III.14). Como es de esperar, TPU-PPG1000 no presenta pegajosidad en el rango de temperaturas estudiado debido a que presenta una mayor contribución de grupos uretano enlazado y, por tanto, una menor separación de fases. Por el contrario, el TPU-PPG2000 muestra excelente pegajosidad en todo el rango de temperaturas estudiado como consecuencia de una mayor separación de fases, su baja T_g (-51 °C) y su T_{cruce} a 27 °C. El TPU-PPG2000(75)/PPG1000(25) mostró un comportamiento similar al del TPU-PPG2000, puesto que predominan mayoritariamente en los segmentos flexibles además de tener una T_{cruce} de 32 °C. La pegajosidad de TPU-PPG2000(50)/PPG1000(50) disminuye con la temperatura.

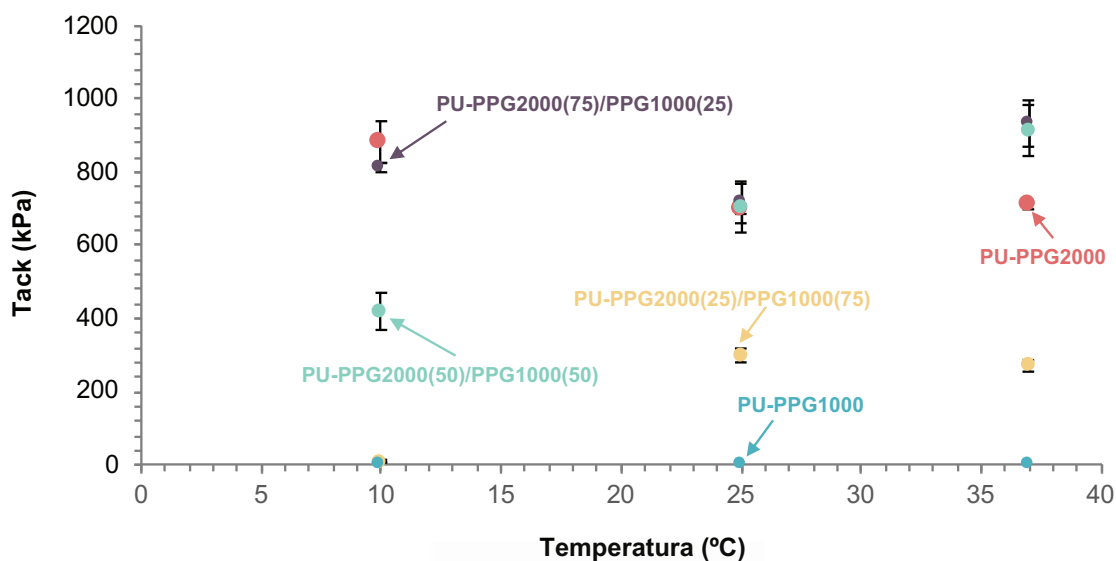


Figura III.14. Variación de pegajosidad en función de la temperatura de los TPUs preparados con PPG1000, PPG2000 y mezclas PPG1000 + PPG2000 preparados sobre acero inoxidable 304.

Por último, estudió la adhesión en uniones aluminio 5754/TPU/film de PET mediante ensayos de pelado a 180° (Figura III.15). Los valores de fuerza de pelado a 180° para las uniones realizadas con TPUs preparados con un contenido de PPG1000 inferior o igual a 50% están comprendidos entre 2-4 N/cm que coinciden con los valores típicos de fuerza de pelado para PSAs reposicionables.³⁰ Sin embargo, el tipo de fallo observado en estas uniones fue cohesión del adhesivo (CA) indicando una baja cohesión del TPU y una buena pegajosidad en un rango amplio de temperaturas. Por otro lado, TPU-PPG2000(25)/PPG1000(75) muestra valor de fuerza de pelado a 180° superior y un tipo de fallo observado fue adhesión al aluminio (FA) mejorándose notablemente la cohesión del adhesivo; sin embargo, este TPU muestra baja pegajosidad a 25 °C.

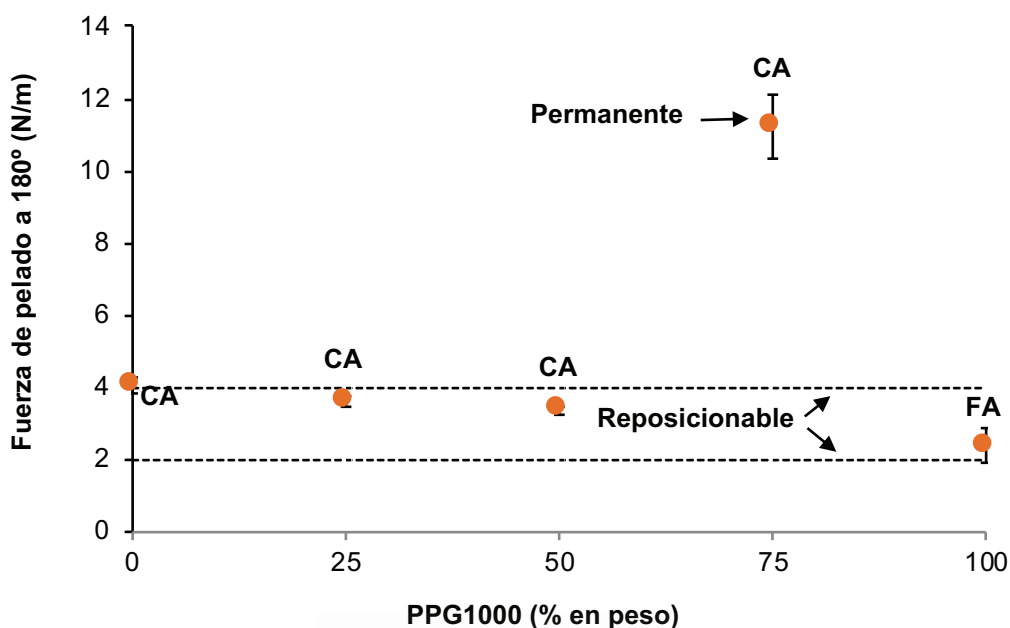


Figura III.15. Variación de la fuerza de pelado a 180° en función del contenido PPG1000 en uniones aluminio 5754/TPU/film de PET medidas a 25 °C. CA, cohesión del adhesivo; FA, fallo de adhesión al aluminio.

III.4. CONCLUSIONES

Se han preparado poliuretanos termoplásticos con propiedades típicas de adhesivos sensibles a la presión mediante la reacción de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) con 1,4-butanodiol y mezclas de polipropilén glicoles (PPG) de diferentes pesos moleculares (1000 y 2000 Da).

Los TPUs que presentaron buena adherencia inicial (tack o pegajosidad) a 10-37 °C se prepararon utilizando mezclas de PPG1000 + PPG2000 con un contenido igual o superior al 50% en peso de PPG2000. Estos TPUs presentan una estructura dominada por los dominios flexibles de PPG2000 con un contenido menor de uretano enlazado y un importante grado de separación de fases. Además, estos TPUs siguieron el criterio de Dahlquist, mostraron valores de T_g inferiores a -40 °C y una temperatura de cruce de módulos a 26-32 °C; sin embargo, presentan un valor de fuerza de pelado a 180° entre 2-4 N/cm, siendo adecuados para su empleo como PSAs reposicionables. TPU-PPG2000(25)/PPG1000(75) mostró un menor grado de separación de fases y un contenido importante de uretano enlazado, el valor de T_g bajo y la temperatura de cruce de módulos es 35 °C, por lo que sería un buen candidato como PSA de alto esfuerzo. Sin

embargo, TPU-PPG1000 no mostró propiedades típicas de adhesión sensibles a la presión.

III.5. BIBIOGRAFÍA

- [1] Benedek, I. End-Use Domains and Application Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products. En *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive and Products: Applications of Pressure-Sensitive Products*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M., Eds.; CRC, Taylor and Francis: Boca Raton, 2009; Cap. 4, pp. 12–92.
- [2] Czech, Z.; Hinterwaldernner, R. Pressure-sensitive adhesives based on polyurethanes. En *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive and Products: Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products*. First ed.; Benedek, I.; Feldstein, M. M. Eds.; CRC, Taylor and Francis: Boca Raton, 2009; Cap. 11, pp. 12–21.
- [3] Lagiewiczzyk, M.; Czech, Z. *Pol. J. Chem. Technol.* **2011**, *13*, 472–50.
- [4] Lagiewiczzyk, M.; Czech, Z. *Polymery*, **2006**, *51*, 4562–459.
- [5] Asada, K.; Fukano, K.; Yamashita, K.; Nakamishi, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41444.
- [6] Czech, Z.; Milker, R.; Malec, A. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2006**, *12*, 1892–199.
- [7] Singh, A. K.; Mehra, D. S.; Niyogi, U. K.; Sabharwal, S.; Khandal, R. K. *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, *81*, 5472–552.
- [8] Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilkes, G. L. *Polymer*, **2015**, *81*, A12–A36.
- [9] Dahl, R: *Polyurethane-based pressure-sensitive adhesives*. US Patent (to Anchor Continental) 3437622, 1969.
- [10] Tushaus L. *Pressure-sensitive adhesives based on cyclic terpene urethane resin*. US Patent (to Minnesota Mining and Manufacturing Company) 3718712A, 1971.
- [11] Mobley, L. W.; Hofmeister, V. R. *Removable polyurethane adhesives*. US Patent (to Dow Chemical Company) 5227409, 1993.
- [12] Orr, R. B. *Pressure-sensitive adhesive formulation comprising underindexed isocyanate to active hydrogen composition*. US Patent (to Norwood Industries) 5157101A, 1992.
- [13] Nakamura, Y.; Nakano, S.; Ito, K.; Imamura, K.; Fujii, S.; Sasaki, M.; Urahama, Y. *J. Adh. Sci. Tech.* **2013**, *27*, 2632–277.
- [14] Baron, A.; Rodriguez-Hernandez, J.; Ibarboure, E.; Derail, C.; Papon, E. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, *29*, 12–8.

- [15] Akram, N.; Gurney, R. S.; Zuber, M.; Ishaq, M.; Keddie, J. L. *Macromol. React. Eng.* **2013**, *7*, 4932–503.
- [16] Lopez, A.; Degrandi, E.; Canetta, E. Keddie, J. L.; Creton, C.; Asua, J. M. *Polymer*. **2011**, *52*, 30212–3030.
- [17] Lopez, A.; Reyes, Y.; Degradi-Contraires, E.; Canetta, E.; Creton, C.; Asua, J. M. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 532–566.
- [18] Degrandi-Contraires, E.; Lopez, A.; Reyes, Y.; Asua, J. M.; Creton, C. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 6122–623.
- [19] Degrandi-Contraires, E.; Udagama, R.; Bourgeat-Lami, E.; Mckenna, T. F. L.; Ouzineb, K.; Creton, C. *Macromolecules*. **2011**, *44*, 26432–2652.
- [20] Srichatrapimuk, V. W.; Cooper, S. L. *J. Macromol. Sci. B.* **1978**, *15*, 2672–311.
- [21] Strikovskiy, A. G.; Zharkov, V. V. *Polymer*. **1993**, *34*, 33972–3401.
- [22] Mattia, J.; Painter, P. A. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 15462–1554.
- [23] Fuensanta, M.; Jofre-Reche, J. A.; Rodríguez-Llansola, F.; Costa, V.; Iglesias, J. I.; Martín-Martínez, J. M. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *112*, 1412–152.
- [24] Dahlquist, C. A. Pressure-Sensitive adhesives. En *Treatise on Adhesion and Adhesives*; Patrick, R. L., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1969; Vol. 2, pp. 219–260.
- [25] Chang, E. P. *J. Adhes.* **1991**, *34*, 189–200.
- [26] Chu, S.G. Dynamic mechanical properties of pressure-sensitive adhesives. En *Adhesive Bonding*; Lee L. H., Ed.; Plenum Press: New York, 1991; pp. 97–138.
- [27] Ho, K. Y.; Dodou, K. *Int. J. Pharm.* **2007**, *333*, 242–33.
- [28] Kinloch, A.J.; Williams, J.G. The mechanics of peel test. En *Adhesion Science and Engineering: The Mechanics of Adhesion*; Dillard, D. A., Pocius, A. V., Eds.; Elsevier Science BV: Amsterdam, 2002; pp. 273–302.
- [29] Deplace, F.; Carelli, C.; Mariot, S.; Retsos, H.; Chateauminois, A.; Ouzineb, K.; Creton, C. *J. Adhes.* **2009**, *85*, 182–54.
- [30] Czech, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *9*, 8862–892.

CAPÍTULO IV

Adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos. Influencia del contenido en segmentos rígidos



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Parte de los resultados mostrados en este Capítulo han sido patentados (M. Fuensanta, J. M. Martín-Martínez. Adhesivos termoplásticos de poliuretano sensibles a la presión con pegajosidad controlada en un corto rango de temperatura. Solicitud de patente **P/2017314444**) y publicados (M. Fuensanta, J. M. Martín-Martínez, Thermoplastic polyurethane pressure sensitive adhesives made with mixtures of polypropylene glycol of different molecular weights, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2019**, *88*, 81-90).

IV. Adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos. Influencia del contenido en segmentos rígidos.

IV.1. INTRODUCCIÓN

La estructura de un poliuretano termoplástico (TPU) depende del tipo de diisocianato, polioliol y extendedor de cadena utilizados para su síntesis, entre otros factores.¹ La estructura de los TPUs es segmentada en la que el polioliol de elevado peso molecular constituye el segmento flexible, mientras que el diisocianato y el extendedor de cadena forman el segmento rígido. Debido a la incompatibilidad termodinámica entre los segmentos rígidos y flexible, los segmentos rígidos tienden a asociarse mediante enlaces de hidrógeno con cadenas vecinas de segmento rígidos, mientras que el segmento flexible se enmaraña entre sí, dando lugar a una estructura terciaria segregada en fases, es decir, dando lugar a una morfología de microdominios de segmentos flexibles y microdominios de segmentos rígidos. Varios estudios muestran una estrecha relación entre la estructura del TPU y sus propiedades gobernadas por el contenido en segmentos rígidos.⁴⁻⁸

Un adhesivo sensible a la presión (PSA) es aquel que presenta pegajosidad permanente en ausencia de disolvente, capaz de adherirse a diferentes sustratos únicamente con una ligera presión con los dedos durante unos segundos. Actualmente, los PSAs más comunes están fabricados a partir de caucho, polímeros acrílicos, siliconas y, con menor frecuencia, los poliuretanos.^{9,8} Para que un adhesivo sea un PSA debe tenerlos un adecuado balance entre cohesión y adhesión, es decir, debe poseer unas particulares propiedades viscoelásticas. Así, durante la fase de unión, el adhesivo PSA debe comportarse como líquido y ser capaz de mojar toda la superficie del sustrato al que se va a unir y, además, debe ser capaz de soportar esfuerzos de cizalla y pelado durante el proceso de separación, de manera que puede separarse fácilmente y sin dejar residuos en la superficie del sustrato.

La pegajosidad no es una propiedad característica de los PSAs basados en poliuretanos, para impartirla es necesario la adición de agentes de pegajosidad,^{11,12} la adición de alcoholes mono-sustituidos de bajo peso molecular o emplear una relación NCO/OH pequeña.¹³ Nakamura y colaboradores demostraron que la adición del reticulante trimetilol/tolueno-2,4-diisocianato aumenta la adhesión de PSAs de poliuretano.¹⁴ Por otro lado, Baron y colaboradores sintetizaron y caracterización poliuretanos de injerto y encontraron que la introducción de fragmentos cristalizables en la estructura jugaba un papel importante en la adhesión de PSA de poliuretano.¹⁵ Los estudios realizados por Akram y colaboradores mostraron que los PSAs de poliuretano sintetizados usando mezclas de polipropileno glicoles (PPG) de diferentes pesos moleculares y polibutadieno terminado en hidroxilo (HTPB) producían un aumento módulo de elástico al aumentar el peso molecular de la PPG, mientras que el aumento del contenido en HTPB producía un aumento de la adhesión inicial o tack.¹⁶

En este estudio se propone una nueva estrategia más sencilla para sintetizar PSAs de poliuretano termoplástico (TPU PSAs), que consiste en fijar la relación NCO/OH = 1.10 y variar el contenido de segmentos rígidos mezclando PPG de alto y bajo peso molecular. Además, las propiedades de los TPUs PSAs se podían ajustar cambiando las cantidades de PPG de distinto peso molecular durante la síntesis. En nuestro trabajo anterior,¹⁷ los TPU PSAs se sintetizaron con mezclas de PPG con pesos moleculares de 1000 Da y 2000 Da. Estos PSA tenían baja temperatura de transición vítrea, buena pegajosidad y valores bajos de fuerza de pelado a 180°. En este estudio se sintetizaron diferentes TPU PSAs utilizando mezclas de dos PPG con pesos moleculares de 450 Da (en lugar de 1000 Da Capítulo III) y 2000 Da, para mejorar la adhesión final sin sacrificar la pegajosidad. Para ello, se modificó el contenido en segmentos rígidos empleando diferentes cantidades de

mezclas de polioles, manteniendo constante la relación NCO/OH = 1.1. El contenido de segmentos rígidos se varió entre 12.5% y 38.7% y se evaluó su adhesión a diferentes sustratos metálicos y poliméricos.

IV.2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los TPUs se prepararon empleando MDI, BD y PPG de peso molecular 450 y 2000 g/mol con una relación NCO/OH = 1.10 y el método del prepolímero. La nomenclatura utilizada y el contenido en segmentos rígidos de los TPUs se muestra en la Tabla IV.1. Los TPUs un contenido en segmentos rígidos entre 12.5–38.7% dependiendo de la composición de las mezclas PPG450 +PPG2000.

Tabla IV.1. Nomenclatura y reactivos empleados en la síntesis de TPUs. Relación NCO/OH = 1.10.

TPU	PPG2000 (% en peso)	PPG450 (% en peso)	SR(%) ^a
TPU-PPG2000	100	-	12.5
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	75	25	20.9
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	50	50	27.9
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	25	75	33.7
TPU-PPG450	-	100	38.7

^a El contenido en segmentos rígidos se calculó a partir de la ecuación: $SR = 100 \times [m_{MDI} + m_{BD}] / m_{total}$.

La caracterización de las películas sólidas de TPU se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja (ATR-IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y reología de platos paralelos.

La caracterización de la adhesión de los TPUs se llevó a cabo mediante medidas de tack o pegajosidad, pelado a 180° y cizalla bajo creep.

Las condiciones en las que se han realizado la caracterización de los TPUs han sido descritas en el Capítulo II de este trabajo de tesis doctoral.

IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.3.1. Caracterización estructural de los poliuretanos termoplásticos

La Figura IV.1 muestra el esquema general de la estructura de los segmentos rígidos y flexibles de los TPUs y las interacciones de enlace de hidrogeno entre ambos. Los segmentos rígidos (SR) están formados por MDI y BD, mientras que los segmentos flexibles (SF) están constituidos por PPG de diferentes pesos molecular. Al usar polioles con diferente peso molecular se genera en la estructura del TPU una cierta heterogeneidad (Figura IV.1b) que produce un cambio en el contenido de segmentos rígidos y en la separación de fases. La estructura de los TPUs está constituida por SR de MDI-BD-MDI producidas en la etapa de extensión de la cadena, mientras que el número de interacciones por enlaces de hidrógeno entre los segmentos rígidos se modifica dependiendo de las cantidades relativas de PPG con pesos moleculares de 450 Da y 2000 Da (Figura IV.1b).

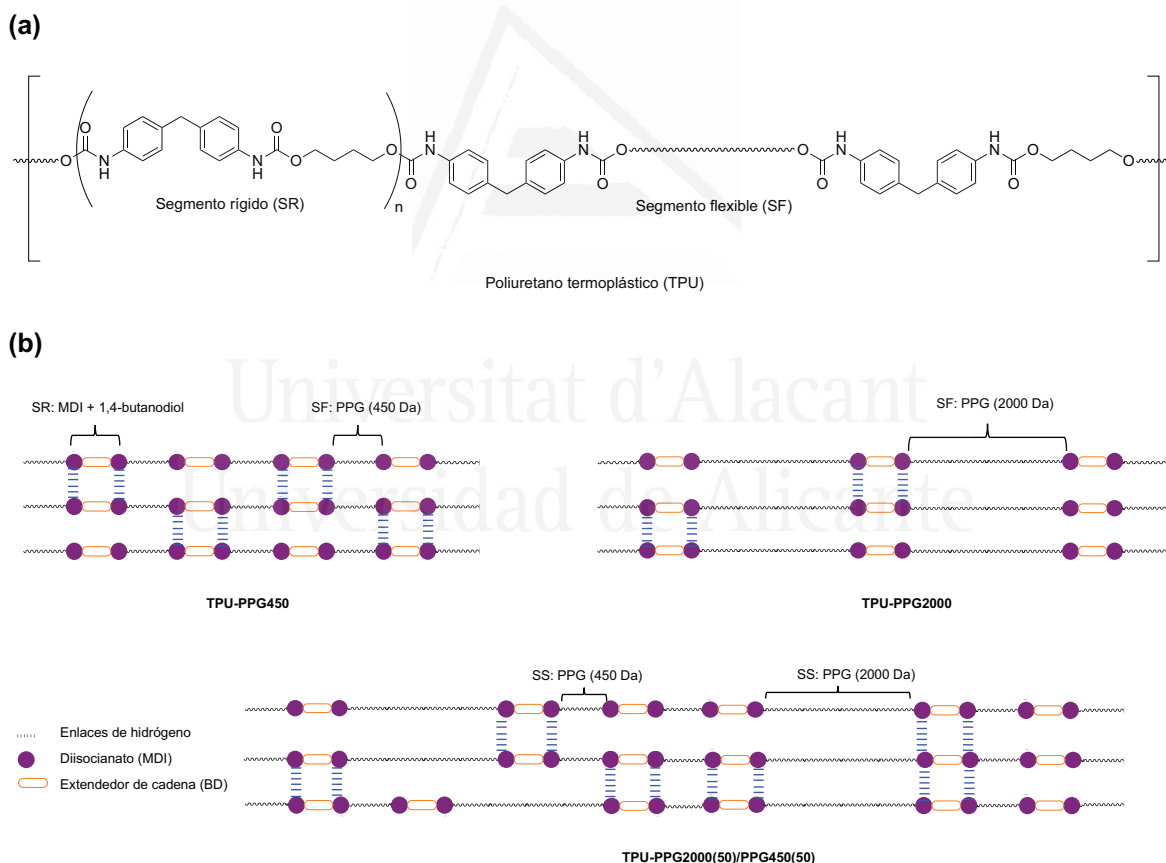


Figura IV.1. (a) Esquema general de la estructura de los TPUs, (b) esquema de las interacciones de enlace de hidrógeno entre los segmentos rígidos y segmentos flexibles para TPU-PPG450, TPU-PPG1000 y TPU-PPG2000(50)/PPG450(50).

La estructura química de los films de TPU se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja. A modo de ejemplo, la Figura IV.2a muestra el espectro ATR-IR del TPU-PPG2000(50)/PPG450(50). Las bandas de vibración características de la cadena hidrocarbonada de los SFs de PPG se observan a 2971 y 2869 cm^{-1} (tensión C–H asimétrica y simétrica respectivamente), 1453, 1373 y 927 cm^{-1} (tensión CH_3 y CH_2), y la banda intensa a 1080 cm^{-1} de la tensión asimétrica de C–O–C de PPG. Por otro lado, las bandas de absorción corresponden a los segmentos rígidos se observan a 3513 y 3302 cm^{-1} (tensión N–H simétrico y asimétrico) y la banda intensa a 1598 cm^{-1} (deformación en el plano N–H). Además, el espectro de ATR-IR muestra la banda de tensión del C=O a 1726 cm^{-1} de uretano y las bandas de flexión de C=C en el anillo de benceno del MDI se localiza a 1412, 817 y 512 cm^{-1} . Por otro lado, las bandas correspondientes a la tensión del enlace C–N de amida II y amida III aparecen a 1531 y 1222 cm^{-1} respectivamente.

La Figura IV.2b muestra la región del carbonilo (1800-1650 cm^{-1}) de los espectros de ATR-IR de los TPUs, en la que se muestran diferencias en las intensidades correspondientes a las distintas contribuciones del grupo uretano en los TPUs producido con distinto contenido en segmentos rígidos. Como se observa en la Figura IV.2b, la intensidad de banda correspondiente al uretano libre disminuye y la banda correspondiente al uretano enlazado mediante enlaces de hidrogeno aumenta al aumentar el contenido en PPG450 (aumento del contenido en SR). Para cuantificar las diferencias estructurales debidas a las distintas contribuciones del grupo uretano libre y enlazado se llevó a cabo la deconvolución de la banda de absorción C=O. Las deconvoluciones de la región del carbonilo de los TPUs se recogen en el Anexo de este trabajo de tesis doctoral. La contribución uretano libre se asignó a 1728 cm^{-1} mientras que la contribución correspondiente al uretano enlazado mediante enlaces de hidrogeno se asignó a 1707 cm^{-1} . Las contribuciones de los grupos uretano libres y enlazados se incluyen en la Tabla IV.2. La Tabla IV.2 muestra que el aumento del contenido de PPG450 (aumento en el contenido en SR) en la mezcla de polioles, aumenta el porcentaje de grupos de uretano enlazados del TPU, lo que indica un menor grado de separación de fase. Curiosamente, la adición de 25–50% en peso de PPG450 en la mezcla de polioles aumenta notablemente el porcentaje de grupos uretano enlazados, lo que anticipan la existencia de una estructura particular en estos TPUs.

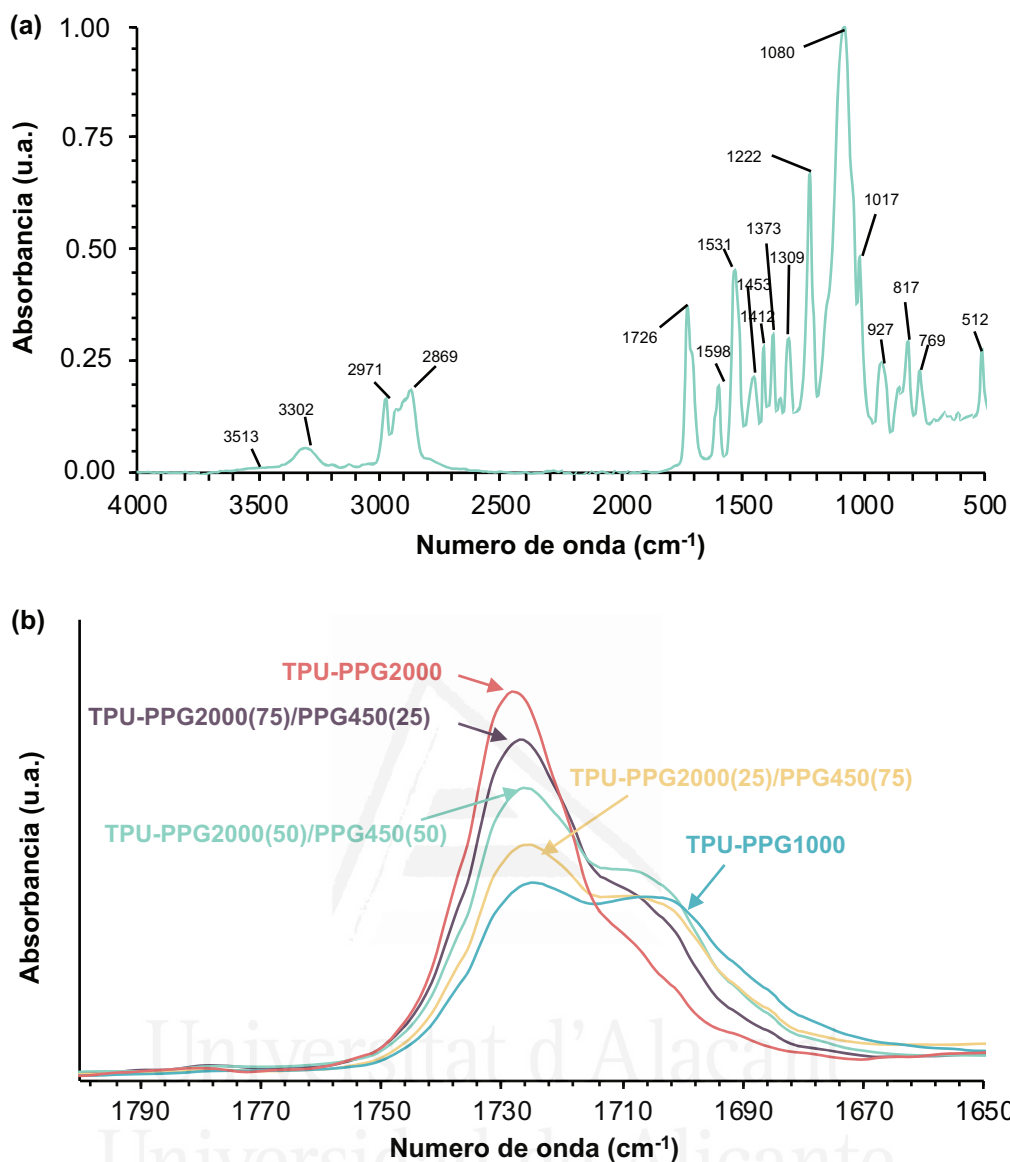


Figura IV.2. (a) Espectro ATR-IR de TPU-PPG2000(50)/PPG450(50), y (b) región del carbonilo (1800-1650 cm^{-1}) de los espectros ATR-IR de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas de PPG450 + PPG2000.

Tabla IV.2. Contribuciones relativas de uretano libre y enlazado para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000, y mezclas de PPG450 + PPG2000.

TPU	uretanos libres a 1728 cm^{-1} (%)	uretanos enlazados a 1707 cm^{-1} (%)
TPU-PPG2000	70	30
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	38	62
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	34	66
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	25	75
TPU-PPG450	18	82

Las diferencias estructurales entre los TPUs se evidencian también en los termogramas de DSC que se incluyen en el Anexo de esta tesis doctoral. Los termogramas DSC de todos los TPUs muestran una temperatura de transición vítrea (T_g) y algunos TPUs muestran un pequeño pico de fusión de los segmentos flexibles (T_m) las transiciones asociadas a los segmentos rígidos se producen a alta temperatura y no se muestran en los termogramas DSC.²¹ Los valores de T_g de los TPUs aumentan al aumentar su contenido de SR, lo que indica un grado menor de separación de fases (Tabla IV.3). Además, TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) y TPU-PPG2000(25)/PPG450(75), muestran un único pico de fusión correspondiente a los SF lo que indica la presencia de dominios semicristalinos (Figura IV.3).

Tabla IV.3. Valores de temperatura de transición vítrea (T_g), y temperaturas de fusión (T_m) de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas de PPG450 + PPG2000. Valores obtenidos a partir del segundo barrido de DSC.

TPU	SR (%)	T_g (°C)	T_m (°C)
TPU-PPG2000	12.5	-51	-
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	20.9	-34	48
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	27.9	-15	-
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	33.7	-2	79 ^a
TPU-PPG450	38.7	19	-

^a La fusión sólo se observó en el primer barrido de DSC.

El análisis de la estructura de los TPU y su estabilidad térmica se llevó a cabo mediante experimentos de TGA. En la Figura IV.4a se muestran las curvas TGA de los TPUs, las cuales muestran diferencias en la estabilidad térmica. Las temperaturas a las que se pierden el 5% y el 50% en peso y la temperatura de descomposición térmica máxima de los TPUs disminuyen al añadir PPG450 siendo más notablemente al aumentar la cantidad en la mezcla de polioles (Tabla IV.4). TPU-PPG2000 presenta una mayor estabilidad térmica. La adición de 25% en peso de PPG450 en la mezcla de polioles cambia drásticamente la estructura y el comportamiento térmico del TPU, aunque los TPU preparados con 50-75% en peso de PPG450 muestran características estructurales similares.

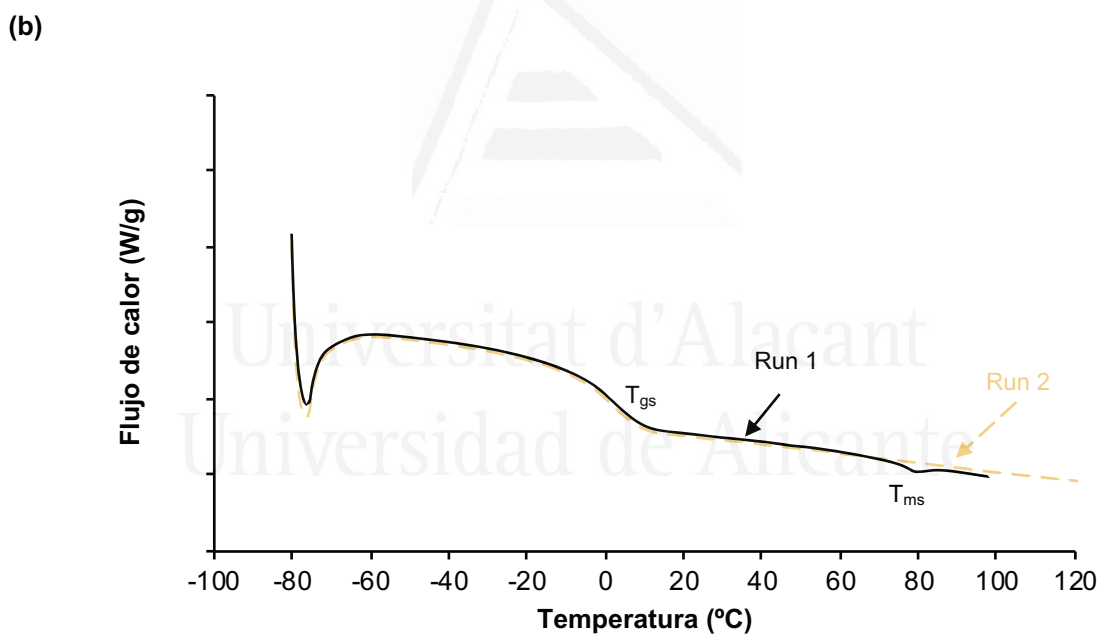
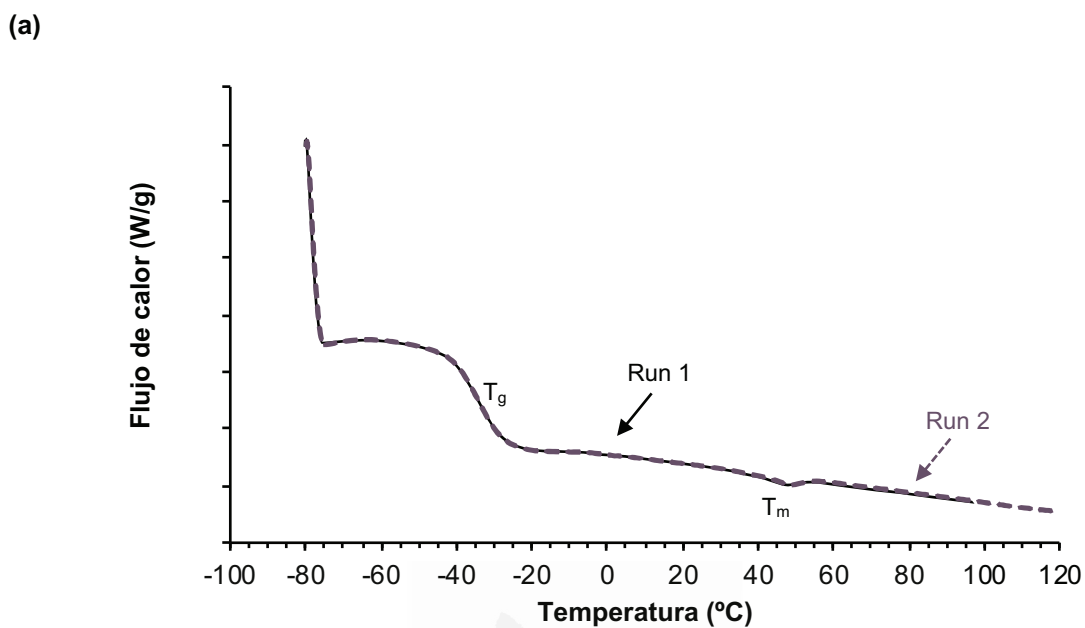
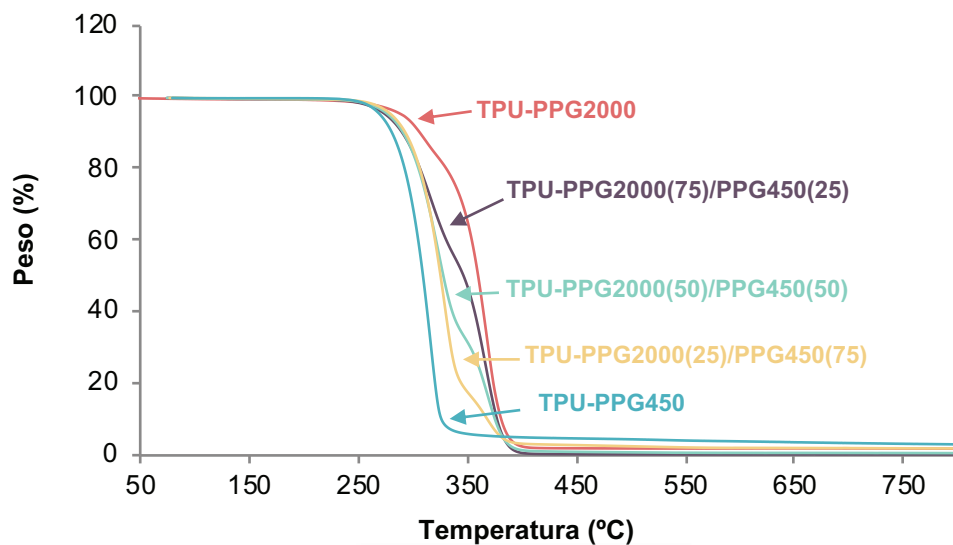


Figura IV.3. Termogramas DSC para (a) TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) y (b) TPU-PPG2000(25)/PPG450(75). Primer y segundo barrido de calentamiento (Run 1 y Run 2 respectivamente).

(a)



(b)

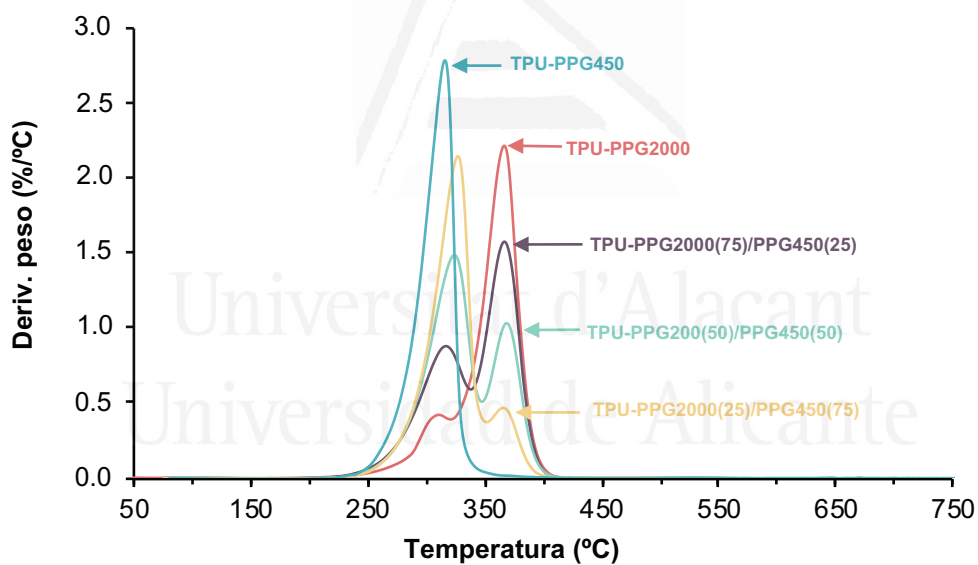


Figura IV.4. Variación de (a) la pérdida de peso y de (b) la derivada del peso en función de la temperatura de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos TGA.

Tabla IV.4. Temperaturas a las que se pierden 5 ($T_{5\%}$) y 50 ($T_{50\%}$) % en peso, y la temperatura de descomposición máxima (T_{max}) de los TPU preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos TGA.

TPU	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{max} (°C)
TPU-PPG2000	291	360	368
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	275	347	367
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	278	328	324
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	279	324	328
TPU-PPG450	270	310	316

Tabla IV.5. Temperaturas y pérdidas de peso de las dos descomposiciones térmicas de los TPU preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos DTGA.

TPU	1ª degradación		2ª degradación		Residuo
	T_1 (°C)	Peso ₁ (%)	T_2 (°C)	Peso ₂ (%)	
TPU-PPG2000	310	16	368	82	2
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	317	44	367	55	1
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	324	66	369	32	2
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	328	83	366	14	3
TPU-PPG450	316	97	--	--	3

Las diferencias estructurales en los TPUs se evidencian mejor en las curvas de derivada del peso en función de la temperatura (Figura IV.4b y Tabla IV.5). TPU-PPG450 muestra una única degradación térmica a 316 °C debido a su alto contenido de segmentos rígidos y bajo grado de separación de fases, mientras que TPU-PPG2000 muestra dos degradaciones térmicas a 310 °C y a 368 °C correspondientes a dominios rígidos y flexibles respectivamente. Todos los TPUs preparados con mezclas de PPG450 + PPG2000 muestran dos degradaciones térmicas, la que aparece a una temperatura más baja corresponde a los dominios rígidos y la que aparece a una temperatura más alta corresponde a los dominios flexibles. Las temperaturas a la que se descomponen los dominios flexibles son similares en todos los TPUs (366–369 °C), mientras que la temperatura a la que se descomponen los dominios rígidos aumenta al aumentar su contenido de PPG450 en la mezcla de polioles. Por otro lado, las temperaturas de descomposición de los segmentos rígidos en los TPUs preparados con mezclas PPG450 + PPG2000 son más altas que para TPU-PPG450 y, las pérdidas de peso de los dominios flexibles en los TPUs preparados con mezcla PPG450 + PPG2000 disminuyen y los dominios rígidos aumentan al aumentar el contenido de PPG450.

Curiosamente, los cambios importantes en las pérdidas de peso se producen al adicionar el 25% en peso de PPG450 en la mezcla PPG450 + PPG2000, lo que indica la existencia de cambios estructurales importantes con respecto a TPU-PPG2000. El aumento de la cantidad de PPG450 en los TPUs disminuye su grado de separación de fases, de acuerdo con resultados observados en espectroscopia ATR-IR y DSC.

IV.3.2. Propiedades viscoelásticas de los poliuretanos termoplásticos

Como ya sea comentado anteriormente, las propiedades viscoelásticas de los adhesivos sensibles a la presión desempeñan un papel crítico en su adhesión. De hecho, un buen PSA debe tener un excelente equilibrio entre adhesión y cohesión, lo que requiere un balance adecuado entre la componente viscosa (propiedades similares a las de un líquido) y la componente elástica (propiedades similares a las de un sólido), ya que se requiere que fluyan para mojar el sustrato, pero también que resistan esfuerzos de pelado y cizalla durante la separación de la unión a distintos sustratos.

Las propiedades viscoelásticas de los TPUs se evaluaron mediante experimentos de reología de plato-plato variando la temperatura y la frecuencia. La Figura IV.5a muestra la variación del módulo de elástico (G') en función de la temperatura para los TPU preparados con mezclas PPG450 + PPG2000. En todos los TPUs, el módulo elástico disminuye al aumentar la temperatura y la disminución es menos pronunciada en TPU-PPG2000(50)/PPG450(50) y TPU-PPG2000, es decir, el valor módulo elástico se mantiene prácticamente constante en un rango amplio de temperatura. Para temperaturas inferiores a 50 °C, el módulo elástico de los TPUs disminuyen al disminuir su contenido en PPG450 (al disminuir su contenido de segmentos rígidos); sin embargo, para temperaturas superiores a 50 °C, los módulos de elásticos de TPU-PPG2000(25)/PPG450(75) y TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) son más bajos de lo esperado, de acuerdo con su contenido de segmentos rígidos, lo que indica la existencia de interacciones más débiles entre los segmentos flexibles, en concordancia con los resultados de DSC.

La Figura IV.5b muestra, como ejemplo típico, la variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura para el TPU-PPG2000(75)/PPG450(25). Las curvas reológica de TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) muestra un cruce entre G' y G'' , es decir, el TPU presenta un comportamiento elástico dominante a temperaturas inferiores a la temperatura del cruce de los módulos, mientras que muestra un comportamiento dominante viscoso a temperaturas superiores a la temperatura del cruce de módulos. Los valores de los módulos y las temperaturas en el cruce de G' y G'' de los TPUs se incluyen

en la Tabla IV.6. Mientras que los módulos en el cruce de G' y G'' son relativamente similares (8.8×10^4 – 1.4×10^5 Pa) en todos los TPUs, la temperatura en el cruce de módulos G' y G'' aumenta a medida que aumenta el contenido de segmentos rígidos (es decir aumenta el contenido de PPG450), lo que indica un menor grado de separación de fases. Sin embargo, TPU-PPG2000(50)/PPG450(50) es una excepción, ya que muestra una temperatura en el cruce de módulos más alta de lo esperado posiblemente debida a que presenta un mayor número de grupos uretano enlazados mediante enlaces de hidrogeno (Tabla IV.2).

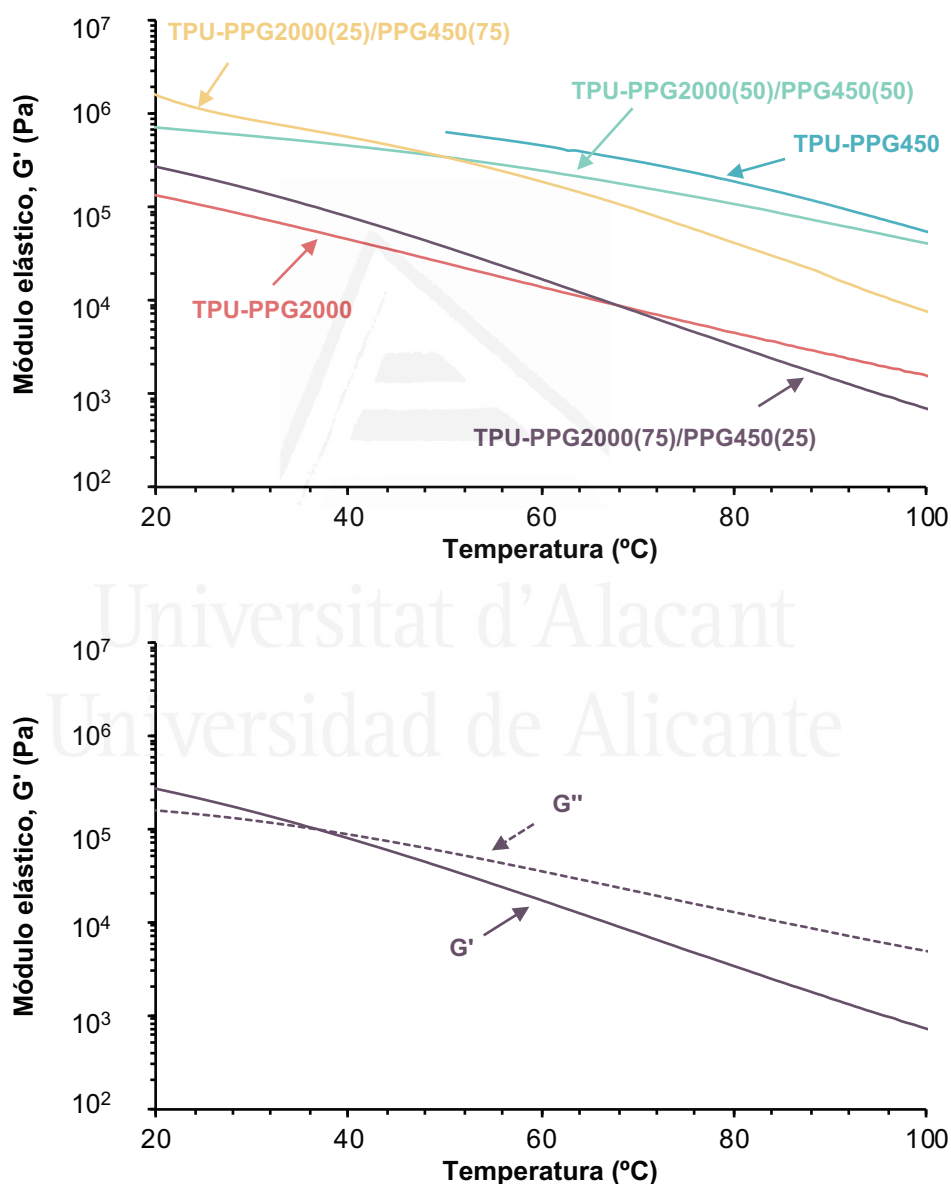


Figura IV.5. (a) Variación del módulo elástico en función de la temperatura a 1 Hz de los TPUs preparados con PPG450, PP2000 y mezclas PPG450 + PPG2000, **(b)** Variación del módulo elástico y módulo viscoso en función de la temperatura a 1 Hz para TPU-PPG2000(75)/PPG450(25). Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura.

El criterio de Dahlquist predice que se alcanza un nivel suficiente de adhesión cuando el PSA muestra un módulo elástico inferior a $3 \cdot 10^5$ Pa medido a 1 Hz.²² De acuerdo con la Tabla IV.6, los TPUs con un contenido de segmentos duros inferior a 27.9% cumplen con el criterio de Dahlquist a temperatura ambiente.

Tabla IV.6. Valores de temperatura (T_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura a 1 Hz.

TPU	T_{cruce} (°C)	G_{cruce} (Pa)	G' at 25 °C (kPa)
TPU-PPG2000	27	$8.8 \cdot 10^4$	104
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	36	$1.0 \cdot 10^5$	205
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	84	$9.0 \cdot 10^4$	654
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	65	$1.4 \cdot 10^5$	1153
TPU-PPG450	91	$971 \cdot 10^5$	- ^a

^a No determinado.

También se estudiaron las propiedades viscoelásticas a 25 °C de los TPUs mediante experimentos de reología plato-plato a 25 °C con barrido de frecuencia. Para establecer la región de viscoelasticidad lineal a 25 °C de los TPU, se estudió la variación del módulo elástico (G') en función de la amplitud a 1 Hz (Figura IV.6). TPU-PPG450 muestra un comportamiento elástico dominante como consecuencia de su alto contenido de segmentos rígidos que hace que los platos resbalen durante el experimento, por lo que no se pueden realizar las medidas experimentales. La Figura IV.6 muestra que todos los TPUs presentan una viscoelástica lineal a 25 °C para valores de amplitud entre 0.01 y 10%. Además, el módulo elástico de los TPU aumentan al aumentar el contenido de segmentos rígidos, a excepción de TPU-PPG2000(50)/PPG450(50), cuyo módulo elástico es mayor de lo esperado.

Los experimentos de reología plato-plato a 25 °C en función de la frecuencia para los TPUs se llevaron a cabo empleando una amplitud de 2.5% (dentro del rango de viscoelasticidad lineal). La Figura IV.7 muestra la variación del módulo elástico (G') en función de la frecuencia de los TPUs y los resultados muestran un comportamiento similar al observado en la variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura (Figura IV.5), salvo que el cruce entre G' y G'' solo se da en TPU-PPG2000 y TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) (Tabla IV.7); el resto de TPUs muestran un comportamiento viscoso dominante en todo rango de frecuencias estudiado. La frecuencia

en el cruce de módulos G' y G'' de los TPUs disminuye al aumentar el contenido de segmentos rígidos y, en consecuencia, aumenta el tiempo de relajación.

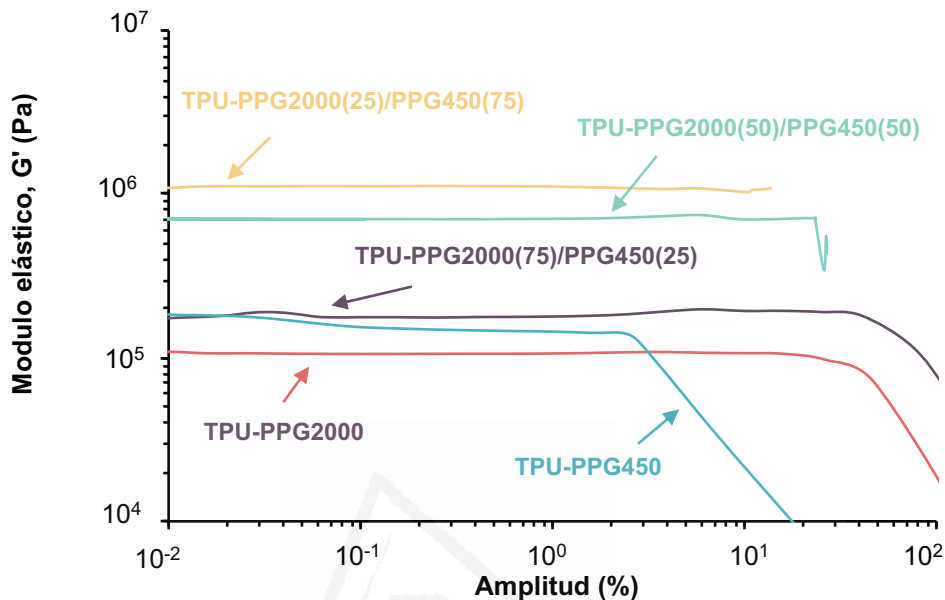


Figura IV.6. Variación del módulo elástico en función de la amplitud de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de amplitud a 25 °C.

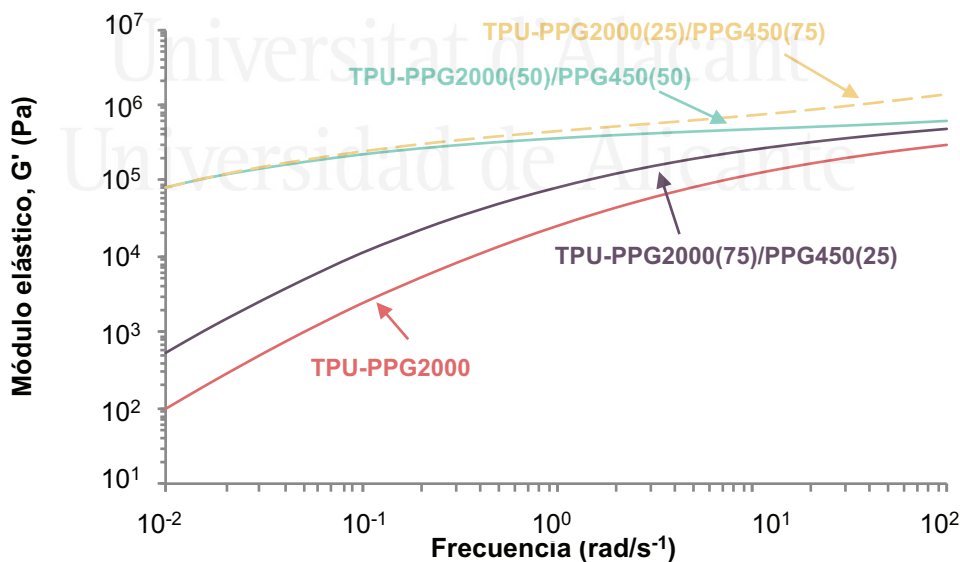


Figura IV.7. Variación del módulo elástico en función de la frecuencia a 25 °C y 2.5% de amplitud de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia.

Table IV.7. Datos característicos obtenidos a partir de los ensayos de barridos de frecuencia reología plato-plato a 25 °C y 2.5% de amplitud.

TPU	ω_{cruce} (rad/s)	t_R (s) ^a	$G' \times 10^4$ (Pa)		$G'_{100}/G'_{0.1}$	$G'' \times 10^4$ (Pa)	
			0.1 rad/s	100 rad/s		0.1 rad/s	100 rad/s
			TPU-PPG2000	4.25		0.23	0.2
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	1.16	0.86	0.9	53.5	59	2.3	21.1
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	b	b	27.6	89.9	3	13.2	34.8
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	b	b	36.6	269.6	7	20.3	337.7

^a Tiempo de relajación calculado como $t_R = 1/\omega_{\text{cruce}}$

^b No se observe cruce de módulos.

Los TPUs preparados con mezclas de PPG450 + PPG2000 muestran un G' a 0.1 rad/s (proceso de unión) a 25 °C por debajo de 3.3×10^5 Pa (Tabla IV.7), que según el criterio de Dalhquist²² y Chu²³ predice un contacto eficiente con el sustrato. Por otro lado, los valores de G' a 0.1 rad/s para TPU-PPG2000 y TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) son mucho más bajos que los establecidos por Chu ($2-4 \times 10^4$ Pa) y se puede esperar una buena adhesión; además, la relación de G' a 100 rad/s y G' a 0.1 rad/s está dentro del rango establecido por Chu ($5 < G'_{100}/G'_{0.1} > 300$) que indica adecuadas propiedades de despegue de la unión. Por lo tanto, TPU-PPG2000 y TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) deben mostrar un excelente tack. Sin embargo, los TPUs con contenido en segmentos rígidos superiores a 27.9% (TPU preparados con más del 50% en peso de PPG450) muestran valores de G' a 0.1 rad/s mucho más altos que los establecidos por Chu y se puede esperar presenten una adhesión menor, pero una mayor cohesión.

La Figura IV.8 muestra las ventanas de viscoelásticas de Chang²⁴ de los TPUs. Las ventanas de viscoelásticas de los TPUs con bajo contenido de segmentos rígidos [TPU-PPG2000 y TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)] corresponden a PSA de uso general caracterizados por tener un módulo de unión medio y una disipación media. El aumento del contenido de segmentos rígidos por encima del 20.9% desplaza las ventanas viscoelásticas hacia el cuadrante ubicado en la esquina superior derecha que corresponde a los PSAs de alto esfuerzo, es decir, PSAs que tienen un alto módulo de unión y una disipación alta. Además, la base de las ventanas en todos los TPUs se encuentra debajo de la línea del criterio de Dalhquist, lo que indica que pueden mostrar propiedades características de PSAs. Sin embargo, el valor de G' a baja frecuencia para los TPUs con

menor contenido de segmentos rígidos se ubica debajo de la diagonal de la línea $\tan \delta = 1$, anticipando que podrían ser susceptibles de experimentar fallo de cohesión.

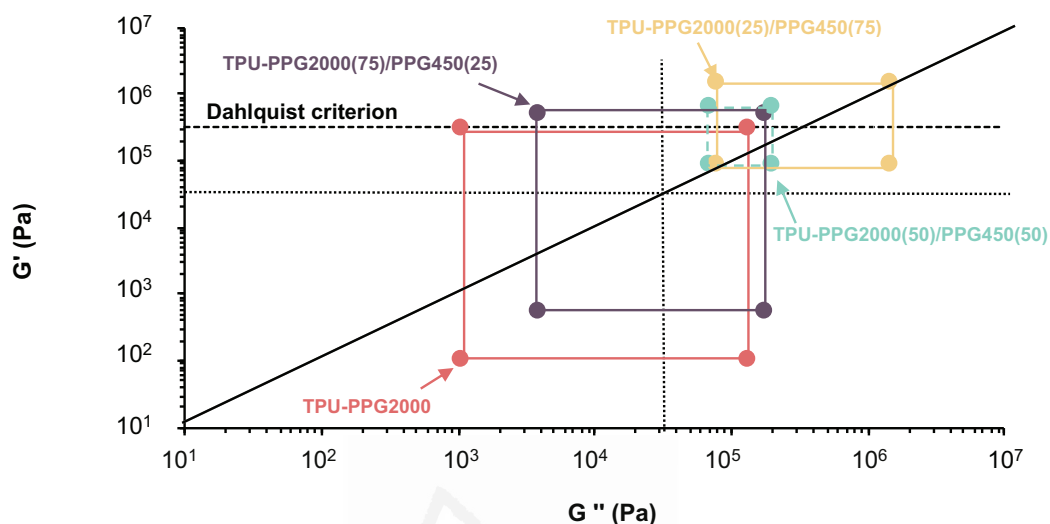


Figura IV.8. Ventanas de viscoelasticidad de Chang a 25 °C de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. Experimentos de reología plato-plato, barridos de frecuencia. La línea sólida corresponde a $G' = G''$ ($\tan \delta = 1$), la línea discontinua indica el criterio de Dahlquist y la línea punteada delimita los cuadrantes de la ventana de Chang.

IV.3.3. Caracterización propiedades adhesivas de los poliuretanos termoplásticos

La adhesión de los TPUs se evaluó mediante los ensayos de *probe tack*, *loop tack*, adhesión en pelado a 180° y medidas de *holding time* en cizalla a 25 °C.

La Figura IV.9 muestra las curvas de esfuerzo-deformación a 25 °C de los TPUs preparados con mezclas de PPG de diferentes pesos moleculares medidas sobre placas de acero inoxidable 304 de dimensiones 60 x 60 cm. El máximo de las curvas de esfuerzo-deformación se tomó como el valor de tack a 25 °C. El proceso de fibrilación en los TPUs disminuye al aumentar el contenido de sus segmentos rígidos y los mayores valores de tack corresponden a los TPUs con mayor grado de separación de fase; de hecho, los valores de tack de los TPUs disminuyen de 752 a 279 kPa (Tabla IV.8) cuando el contenido de los segmentos rígidos es superior a 20.9%. TPU-PPG450 no muestra pegajosidad a 25 °C, y por tanto, no se trata de un PSA y no se han medido sus propiedades de adhesión.

Por otro lado, la adhesión depende de la velocidad de separación empleada en el ensayo, la velocidad inicial en el ensayo de *probe tack* se calculó dividiendo la velocidad de la cruceta por el espesor de la película de TPU, y se obtuvo un valor de 100 s^{-1} . Los valores de módulos elástico (G') y viscoso (G'') a 100 s^{-1} de los TPUs sintetizados con mezclas PPG450 + PPG2000 se muestran en la Tabla IV.8. El aumento del módulo elástico provoca una disminución en pegajosidad a 25 °C de los TPUs, pero se obtiene un valor de tack similar para TPU-PPG2000(50)/PPG450(50) y TPU-PPG2000(25)/PPG450(75) debido a que este último presenta un valor elevado de módulo viscoso.

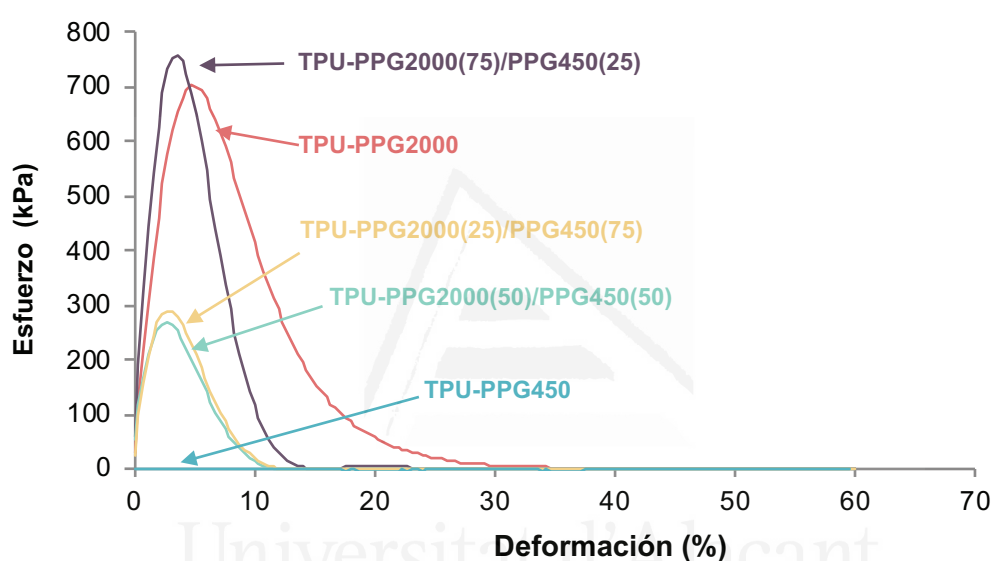


Figura IV.9. Valores de esfuerzo en función de la deformación a 25 °C de los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000 medidos sobre acero inoxidable 304. Experimentos de *probe tack*.

Table IV.8. Valores de tack a 25 °C medidos sobre acero inoxidable 304, y valores de módulo elástico y viscoso a 100 s^{-1} para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000.

TPU	Esfuerzo a 100^{-1}		Tack a 25 °C (kPa)
	G' (kPa)	G'' (kPa)	
TPU-PPG2000	302	133	699 ± 12
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	490	174	752 ± 25
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	623	199	295 ± 72
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	1408	1470	280 ± 18

El tack depende de la naturaleza del sustrato, al que se une. Por ello, se evaluó el *loop tack* a 25 °C de los TPUs sobre film de PET a diferentes sustratos metálicos (acero inoxidable, aluminio) y poliméricos (ABS y PC). La Figura IV.10 muestra la variación de *loop tack* de los TPUs sobre film de PET a diferentes sustratos en función de su contenido en PPG450. Los valores de *probe tack* son mucho más altos que los valores obtenidos en *loop tack* puesto que se han llevado a cabo en condiciones diferentes de medida. Los valores de tack obtenidos tanto en los ensayos de *probe tack* como de *loop tack* para los TPUs con un contenido en segmentos rígidos mayor de 20.9% son bajos debido al alto valor de módulo viscoso que presentan. Por otro lado, los valores de *loop tack* para TPU-PPG2000 y TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) son algo bajos y muy similares para los sustratos metálicos, pero se encuentra una dependencia con el contenido de segmentos rígidos en sustratos poliméricos, es decir, el *loop tack* aumenta al aumentar el contenido de los segmentos rígidos del TPU. Por tanto, hay que tener en cuenta que la naturaleza y la energía superficial del sustrato pueden afectar a los valores de *loop tack* de los TPUs.

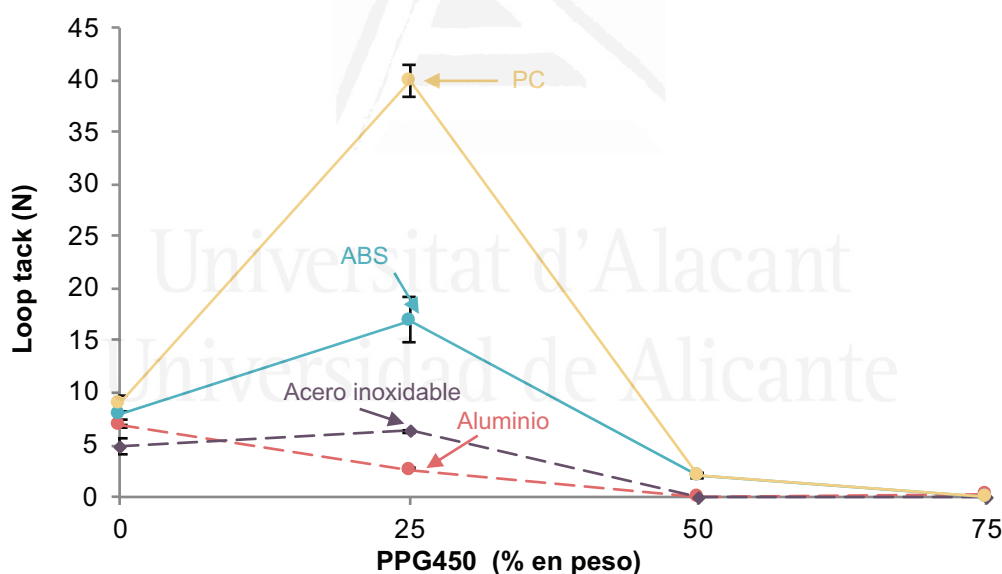


Figura IV.10. Valores de *loop tack* en función del contenido en peso de PPG450 a 25 °C para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000 sobre film de PET a distintos sustratos.

Los estudios de Zosel y colaboradores²⁵ establecieron que cuando la energía superficial del sustrato es más alta que la energía superficial del PSA, la energía de adhesión aparente disminuye al disminuir la energía superficial del sustrato. Además, Kowalski y Czech²⁶ demostraron que para PSA acrílicos el tack depende de la energía

superficial del sustrato. La energía superficial de los TPUs preparados con mezclas de PPG PPG450 + PPG2000 se obtuvieron a partir de los valores de ángulo de contacto usando dos líquidos, uno polar (agua) y otro apolar (diyodometano), y aplicando la ecuación de Owens-Wendt-Kaelble.²⁷ Los valores de energía superficial obtenidos para los TPUs se muestran Tabla IV.9. Los valores de energía superficial de los TPUs son muy similares y oscilan entre 37 y 44 mJ/m² independientemente de su contenido en segmentos rígidos. Las energías superficiales de los diferentes sustratos se calcularon aplicando la misma ecuación de Owens-Wendt y se obtuvieron los siguientes valores: ABS = 40 mJ/m²; Aluminio = 44 mJ/m²; acero inoxidable = 50 mJ/m²; PC = 56 mJ/m². Todos los sustratos muestran valores de energía superficial superiores (40-56 mJ/m²) que las de los TPUs.

Table IV.9. Valores de ángulos de contacto y energía superficial (γ_s) medidos a 25 °C para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000. La energía superficial se obtuvo aplicando la ecuación de Owens-Wendt-Kaelble.

TPU	Ángulo de contacto (°)		γ_s (mJ/m ²)
	Agua	Diyodometano	
TPU-PPG2000	85 ± 1	45 ± 1	37
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	72 ± 1	41 ± 1	41
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	62 ± 1	43 ± 1	44
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	69 ± 1	44 ± 1	41

La Figura IV.11 muestra la variación de loop tack de los TPUs en función de la energía superficial del sustrato. Mientras que para los sustratos metálicos, el loop tack es muy bajo, en los sustratos poliméricos se produce un aumento del loop tack al aumentar la energía superficial del sustrato. Además, el valor de loop tack a PC es mayor que a ABS, de acuerdo con resultados observados en estudios anteriores.²⁸ Por otro lado, los valores más altos de loop tack se obtienen para TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) y TPU-PPG2000, siendo tanto mayores cuanto más alta es la energía superficial del sustrato.

También se evaluó la adhesión de los TPUs preparados con mezclas PPG450 + PPG2000 mediante ensayos de pelado a 180° en uniones acero inoxidable 304/TPU/film de PET. En general, un aumento del contenido de segmentos rígidos (aumento del contenido en PPG450) aumenta los valores de fuerza de pelado a 180° (Tabla IV.10). El TPU-PPG2000(50)/PPG450(50) es una excepción. Por lo que respecta al tipo de fallo de las uniones, a medida que disminuye el valor de fuerza pelado 180° el tipo de fallo cambia de cohesión del adhesivo a fallo de adhesión sobre acero; esta tendencia

puede explicarse por el contenido similar de grupos de uretano libres y enlazados mediante enlace de hidrógeno, así como por las diferentes propiedades viscoelásticas que presenta el TPU-PPG2000(50)/PPG450(50).

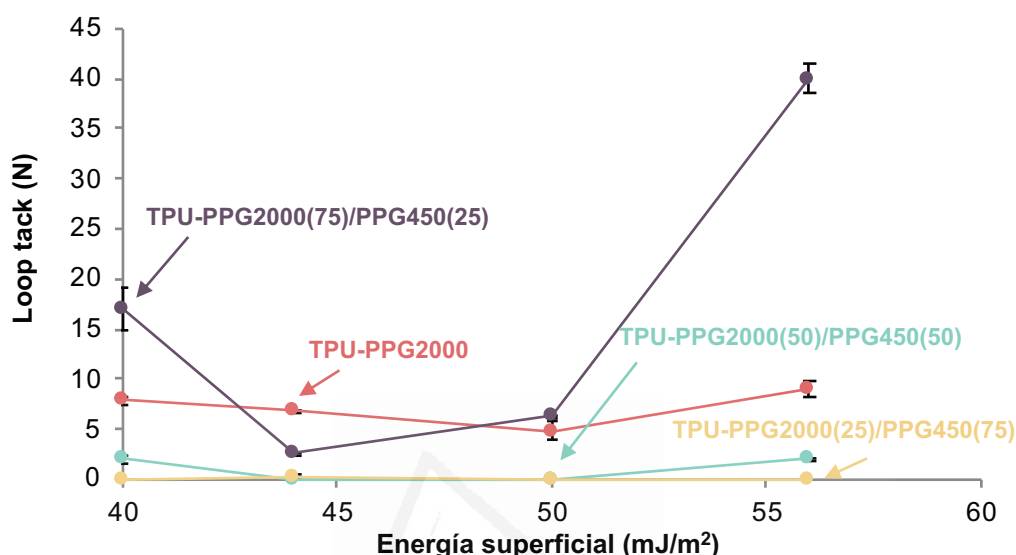


Figura IV.11. Valores de *loop tack* en función de la energía superficial del sustrato a 25 °C para los TPUs preparados con PPG450, PPG2000 y mezclas PPG450 + PPG2000.

Table IV.10. Valores de fuerza de pelado a 180° de uniones acero inoxidable 304/TPU/ film PET y valores de *holding time* a 25 °C de los TPUs sobre film de PET.

TPU	Holding time (min)	Fuerza de pelado a 180° (N/cm)	Tipo de fallo ^a
TPU-PPG2000	13 ± 1	2.15 ± 0.08	CA
TPU-PPG2000(75)/PPG450(25)	26 ± 4	6.38 ± 0.11	CA
TPU-PPG2000(50)/PPG450(50)	> 7000	3.49 ± 1.11	A
TPU-PPG2000(25)/PPG450(75)	> 7000	8.95 ± 0.99	SS-AF

^a CA = cohesión de adhesivo; A = fallo de adhesión sobre acero; SS = stick-slip.

Al igual que en el caso de las medidas de *loop tack*, también se ha estudiado el efecto del sustrato en la adhesión de los TPUs mediante ensayos de pelado a 180° (Figura IV.12). En general, se obtienen valores de fuerza de pelado a 180° más altos en las uniones con sustratos metálicos. Existe una clara tendencia en el tipo de fallo observado para un mismo contenido en PPG450 independientemente de la naturaleza del sustrato. De este modo, se obtiene fallo de cohesión del adhesivo en las uniones realizadas con TPUs con bajo contenido de segmentos rígidos (contenido en PPG450 < 50%). Por otro lado, para las

uniones preparadas con aluminio, se obtienen valores de fuerza de pelado a 180° similares independientemente del TPU, mientras que para las uniones realizadas en acero los valores de fuerza de pelado a 180° aumentan al aumentar el contenido en segmentos rígidos, a excepción del TPU-PPG2000(50)/PPG450(50) por los motivos comentados anteriormente.

La variación de la fuerza de pelado a 180° en función del contenido de segmentos rígidos del TPU es diferente en uniones realizadas con sustratos poliméricos. La Figura IV.12 muestra que para las uniones realizadas con ABS cuya energía superficial es de 40 mJ/m², los valores de fuerza de pelado a 180° disminuyen al aumentar el contenido de segmentos rígidos del TPU, mientras que para las uniones realizadas con PC cuya energía superficial es superior (56 mJ/m²), las fuerzas de pelado a 180° aumentan al aumentar el contenido de los segmentos rígidos, excepto en TPU-PPG2000(25)/PPG450(75). Por tanto, para los sustratos poliméricos, existe una dependencia de la fuerza de pelado a 180° con el contenido de segmentos rígidos del TPU y la energía superficial del sustrato. Por otro lado, las uniones preparadas con TPU-PPG2000(75)/PPG450(25) y el TPU-PPG2000(50)/PPG450(50) muestran valores de fuerza de pelado a 180° propias de PSA de uso general, independientemente del sustrato utilizado.²⁶

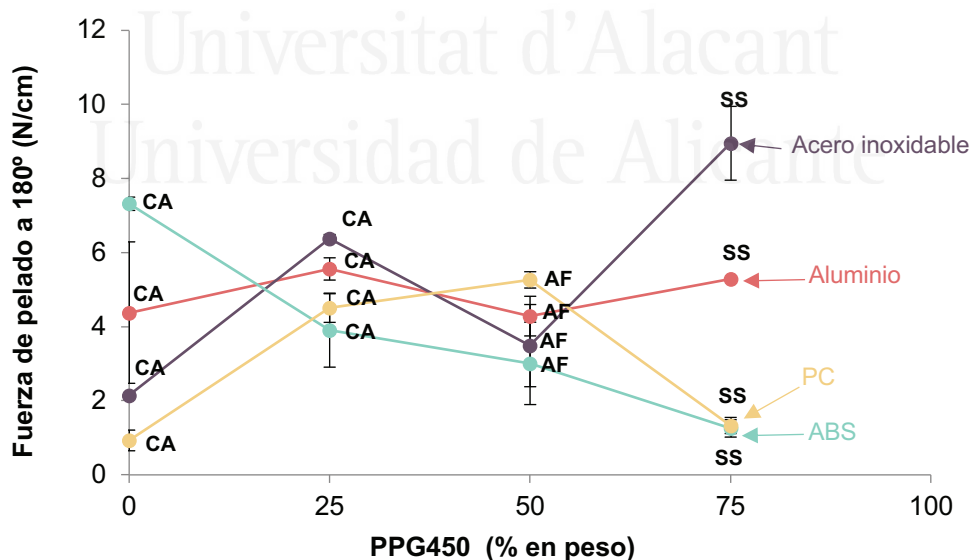


Figura IV.12. Valores de fuerza de pelado a 180° de uniones sustrato/TPU/film de PET a 25 °C en función de la cantidad de PPG450 en los TPUs. CA = cohesión de adhesivo; A = fallo de adhesión sobre acero; SS = stick-slip.

Finalmente, la Tabla IV.10 muestra los valores de “*holding time*” obtenidos en el ensayo de *creep* de los TPUs. El valor de *holding time* aumenta al aumentar el contenido de los segmentos rígidos del TPU, indicando un aumento de la cohesión también observada en los resultados de reología plato-plato que se correlaciona con un menor grado de separación de fases (evidenciado mediante espectroscopia IR y TGA). Según la Tabla IV.10, cuando el contenido del segmento rígidos del TPU aumenta también lo hace el valor de *holding time* y la fuerza de pelado a 180° (el TPU-PPG2000(50)/PPPG450(50) es una excepción) mientras que el valor de tack a 25 ° C disminuye (Tabla IV.8). Además, la fuerza de pelado a 180° y el *holding time* están fuertemente relacionados con la cohesión del TPU. Cuando el contenido del segmento rígidos del TPU aumenta [TPU-PPG2000(75)/PPPG450(25), TPU-PPG2000(50)/PPPG450(50) y TPU-PPG2000(25)/PPPG450(75)], las interacciones entre grupos uretano por enlaces de hidrógeno son más importantes y el menor grado de separación de fase favorece el aumento de la fuerza de pelado a 180° y el *holding time*. De este modo, si para una aplicación concreta se requiere una alta cohesión, se seleccionará el TPU-PPG2000(50)/PPPG450(50) como PSA, mientras que si se necesita una mayor adhesión, TPU-PPG2000(75)/PPPG450(25), será el PSA más adecuado.

IV.4. CONCLUSIONES

Se ha propuesto una nueva estrategia para sintetizar PSA basados en poliuretanos termoplásticos (TPU PSAs) que consiste en fijar la relación NCO/OH en 1.1 y variar el contenido de segmentos rígidos mezclando polipropilen glicoles de alto peso molecular (2000 Da) y de bajo peso molecular (450 Da). Además, las propiedades de los TPU PSAs se pueden ajustar modificando las cantidades de los polipropilen glicoles con diferentes pesos moleculares en la mezcla de polioles durante la síntesis de TPU.

El contenido de los segmentos rígidos y el grado de separación de fase de los TPUs determinan las propiedades del PSAs. El aumento del contenido de segmentos rígidos (o el aumento del contenido de PPG450) en la mezcla de polioles aumenta el porcentaje de grupos de uretano con enlaces de hidrógeno y produce un menor grado de separación de fase en los TPUs. Los TPUs con un contenido de segmentos rígidos inferior a 27.9% obedecen el criterio de Dahlquist a 25 °C, mostrando buen tack y pelado a 180°, cohesión adecuada, y propiedades viscoelásticas típicas de PSAs reposicionables; el aumento del contenido de los segmentos rígidos aumenta la cohesión y el módulo elástico de los TPUs, los cuales presentan propiedades viscoelásticas propias de PSA de alto esfuerzo.

La adhesión depende tanto el contenido de segmentos rígidos del TPU como la naturaleza del sustrato al que se une. Mientras que TPUs con un contenido en segmentos rígidos mayor del 20.9% presentan bajo tack y baja adhesión, independientemente de la naturaleza del sustrato empleado, ambas propiedades se encuentran influenciadas por el sustrato en los TPUs con menor contenido de segmentos rígidos. En general, se obtienen valores más altos de fuerza de pelado a 180° en las uniones con sustratos metálicos. Existe una clara tendencia en los tipos de fallo observados en las uniones con respecto al contenido de segmentos rígidos de los TPUs, independientemente de la naturaleza del sustrato. Así, se obtiene fallo de cohesión del adhesivo en uniones de TPUs con un contenido de segmentos rígidos menor a 27.9% y un fallo de adhesión en las uniones de los TPUs con un contenido en segmentos rígidos superior. En sustratos poliméricos, se observa una dependencia de la fuerza de pelado a 180° con el contenido de segmentos rígidos del TPU y la energía superficial del sustrato.

IV.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yilgör, I.; Yilgör E. *Polymer*. **2015**, *58*, A1–36.
- [2] Krol, P. *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 915–1015.
- [3] He, Y.; Xie, D.; Zhang, X. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 7339–7352.
- [4] Tocha, E.; Janik, H.; Debowski, M.; Vancso, G. J. *Macromol. Sci. B.* **2002**, *41*, 1291–1304.
- [5] Camberlin, Y.; Pascault, J. P. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. B.* **1984**, *22*, 1835–1844.
- [6] Ginzburg, V. V.; Bicerano, J.; Christenson, C. P.; Schrock, A. K.; Patashinski, A. Z. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. B.* **2007**, *45*, 2123–2135.
- [7] Wang, C. B.; Cooper, S. L. *Macromolecules.* **1983**, *16*, 775–786.
- [8] Kim, H.-D.; Huh, J.-H.; Kim, E.-J.; Park, C.-C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1349–1355.
- [9] Czech, Z.; Hinterwadner, R. Pressure-sensitive adhesives based on polyurethanes. En: *Handbook of pressure sensitive adhesive and products: Technology of pressure-sensitive adhesives and products*. Benedek, I.; Feldstein, M. M., Eds.; CRC Taylor & Francis: Boca Raton: 2009; Cap.11, pp. 1–21.
- [10] Dahl, R. Polyurethane-based pressure-sensitive adhesives. US Patent 3,437,622 (assigned to Anchor Continental); 1969.
- [11] Tushaus, L. Pressure-sensitive adhesives based on cyclic terpene urethane resin. US Patent 3,718,712 A, (assigned to Minnesota Mining and Manufacturing Company); 1971.

- [12] Mobley, L. W.; Hofmeister, V.R. Removable polyurethane adhesives. US Patent 5,227, 409 (assigned to Dow Chemical Company); 1993.
- [13] Orr, R. B. Pressure-sensitive adhesive formulation comprising underindexed isocyanate to active hydrogen composition. US Patent 5,157,101 A (assigned Norwood Industries); 1992.
- [14] Nakamura, Y.; Nakano, S.; Ito, K.; Imamura, K.; Fujii, S.; Sasaki, M.; Urahama, Y. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2013**, *27*, 263–277.
- [15] Baron, A.; Rodriguez-Hernandez, J.; Ibarboure, E.; Derail, C.; Papon, E. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, *29*, 1–18.
- [16] Akram, N.; Gurney, R.S.; Zuber, M.; Ishaq, M.; Keddie, J. L. *Macromol. React. Eng.* **2013**, *7*, 493–503.
- [17] Fuensanta, M., Martín-Martínez, J.M. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *118*, 148–56.
- [18] ASTM D5155-01: Standard test methods for polyurethane raw materials determination of the isocyanate content of aromatic isocyanates; 2001.
- [19] ASTM D6195-03: Standard test methods for loop tack; 2011.
- [20] ASTM D3654/D3654M-02. Standard test methods for shear adhesion of pressure-sensitive tapes. 2002.
- [21] Leung, L.M.; Koberstein, J. T. *Macromolecules.* **1986**, *19*, 706–713.
- [22] Dahlquist, C. A. Pressure-sensitive adhesives. En: *Treatise on adhesion and adhesives*. Patrick, R. L., Ed.; Marcel Dekker Inc: New York; 1969, pp. 219–260.
- [23] Chu, S.G. Dynamic mechanical properties of pressure-sensitive adhesives. En: *Adhesive bonding*. Lee, L. H., Ed. Plenum Press: New York; 1991, pp. 97–138.
- [24] Chang, E. P. *J. Adhes.* **1991**, *34*, 189–200.
- [25] Zosel, A. *Colloid. Polym. Sci.* **1985**, *263*, 541–553.
- [26] Kowalski, A.; Czech, Z. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2015**, *60*, 9–15.
- [27] Owens, D.K.; Wendt, R.C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.
- [28] Czech, Z. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2006**, *26*, 414–418.

CAPÍTULO V

Caracterización de adhesivos sensibles a la presión
obtenidos con mezclas de poliuretano termoplásticos



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Parte de los resultados mostrados en este Capítulo han sido publicados en: M. Fuensanta, M. Agustina Vallino-Moyano, J. M. Martín-Martínez, Balanced viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives made with thermoplastic polyurethane blends, *Polymers*, **2019**, *11*, 1608.

V. Caracterización de adhesivos sensibles a la presión obtenidos con mezclas de poliuretano termoplásticos

V.1. INTRODUCCIÓN

Los adhesivos sensibles a la presión (PSA) son materiales poliméricos que pueden formar una unión inmediata a un sustrato tras un breve contacto aplicando una ligera presión durante un periodo corto tiempo.¹ Algunas aplicaciones típicas de los PSAs son etiquetas, notas adhesivas, cintas de embalaje, pañales, cintas autoadhesivas, vendajes, tiritas, etc. Los PSAs forman uniones físicas a nivel molecular con diferentes sustratos y, a la vez, deben mantener un nivel mínimo de tensión durante la separación del sustrato. Los PSAs son sólidos flexibles y viscoelásticos que deben mojar el sustrato para generar un buen contacto durante la unión, y además deben resistir los esfuerzos de cizalla y pelado durante la separación del sustrato. La mayoría de los PSAs se basan en acrílicos,² cauchos naturales y sintéticos,³ siliconas⁴ y, con menos frecuencia, poliuretanos.⁵

Los PSAs de caucho están compuestos de polímeros de caucho y agentes de pegajosidad o tackifiers compatibles de bajo peso molecular, mientras que los PSAs acrílicos están compuestos de mezclas de copolímeros acrílicos al azar de cadenas grupos pendientes y ácido acrílico, aunque también se puede agregar un tackifier. La Figura V.1 muestra algunas propiedades de los polímeros típicos utilizados como PSA. Los PSAs de caucho muestran una excelente adhesión (pelado y tack) y buena resistencia cohesiva, pero no tienen buena compatibilidad con la piel y causan traumas cutáneos durante la separación, y presentan baja resistencia a los disolventes. Por el contrario, los PSAs acrílicos y de silicona muestran buen tack y baja a media fuerza de pelado, pero buena resistencia a los disolventes. Por otro lado, los PSAs de poliuretano muestran una resistencia adecuada a la temperatura y los disolventes, y poseen un mejor comportamiento a baja temperatura que los PSAs acrílicos o de caucho. Sin embargo, los PSAs de poliuretano están limitados por su bajo tack y fuerza de pelado (Figura V.1).

	Caucho natural y/o sintético	Acrílico	Silicona	Poliuretano
Tack	Alto	Bajo-alto	Bajo-alto	Bajo
Fuerza de pelado	Alto	Medio-alto	Medio	Bajo-medio
Cohesión	Alto	Bajo-alto	Alto	Alto
Resistencia a la oxidación	Bajo	Buena	Excelente	Excelente
Resistencia a disolventes	No resistente	Alta	Excelente	Excelente
Compatibilidad con piel	Bajo-buena	Buena	Excelente	Buena
Traumatismos cutáneos	Causa daño	Causa daño	Sin daños	Sin daños
Reposicionabilidad	Bajo	Bajo	Excelente	No reposicionable
Coste	Bajo	Medio	Alto	Medio

Figura V.1. Principales propiedades de los PSAs basados en diferentes polímeros.

Las cintas adhesivas para uso médico son uno de los productos más exigentes basados en PSAs ya que, además de poseer un buen balance de propiedades, debe ser compatibles con la piel.⁶⁻⁸ Los PSAs acrílicos utilizados en cintas médicas producen irritación de la piel debido a la presencia de monómeros sin reaccionar y de disolvente residual. A pesar de que los PSAs de caucho natural y sintético generalmente se emplean en contacto con la piel, sus formulaciones contienen aditivos que producen irritabilidad y

traumatismos cutáneos, así como alergias en el caso de uso prolongado.⁹ Los PSAs de silicona se prefieren en las cintas adhesivas de uso médico debido a un menor traumatismo cutáneo, poseen buena biocompatibilidad y baja toxicidad, pero tienen un alto coste.^{8, 10} Al igual que los PSAs de silicona, los PSAs de poliuretano muestran una alta compatibilidad con la piel pero poseen bajo tack y baja fuerza de pelado.

El rendimiento adecuado de un PSA está estrechamente relacionado con sus propiedades viscoelásticas. Los copolímeros con estructura segmentada se usan particularmente para controlar las propiedades viscoelásticas de los PSAs, ya que la fase rígida imparte las propiedades elásticas y la fase flexible imparte las propiedades viscosas.¹¹ En este sentido, los poliuretanos termoplásticos (TPUs) son polímeros potencialmente útiles para diseñar PSAs debido a su estructura segmentada compuesta de segmentos duros o rígidos y segmentos blandos o flexibles que son termodinámicamente incompatibles, lo que lleva a la existencia de una separación de fases. Por otro lado, las interacciones de enlace de hidrógeno entre los segmentos rígidos determinan la morfología final de los TPU.¹² Como ya se ha comentado en diversos capítulos anteriores de esta tesis doctoral, los PSAs basados en poliuretano son poco habituales debido a su limitado tack y fuerza de pelado.¹³ Para mejorar la pegajosidad de los PSAs basados en poliuretano se adicionan resinas y/o plastificantes para aumentar la temperatura de transición vítrea (T_g) y disminuir el módulo elástico a temperatura ambiente, pero la fuerza de pelado aumenta al transcurrir el tiempo y genera problemas de migración de los aditivos de bajo peso molecular a la interfase que pueden dañar adherencia al sustrato con el paso de tiempo.⁵⁻⁷ Otra forma de mejorar la pegajosidad de los PSAs es utilizar una relación NCO/OH inferior a la unidad durante su síntesis, pero se consigue un bajo grado de reticulación y por consiguiente una pobre cohesión.¹⁴⁻¹⁶ Esto se puede solventar mediante la adición de agentes de reticulación, pero se sacrifica la pegajosidad.¹⁷⁻

²¹ En el Capítulo III de esta tesis doctoral, se han sintetizado poliuretanos termoplásticos (TPUs) haciendo reaccionar diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI) con 1,4- butanodiol y mezclas de polipropilén glicoles (PPG) de diferentes pesos moleculares (1000 y 2000 Da).²² Los TPU PSAs sintetizados son mezclas de PPGs que contenían 50% en peso o más de PPG1000 mostraron una buena pegajosidad en el intervalo de temperaturas de 10–37 °C, la cual se justificó por su menor contenido de grupos de uretano enlazados y un importante grado de separación de fases. Además, estos TPU PSAs cumplían el criterio de Dahlquist, y mostraron bajas temperaturas de transición vítrea, pero con bajos valores de cohesión y fuerza pelado a 180°.

Para tener un buen balance de las propiedades de adhesión y cohesión, se prepararon TPU PSAs con diferentes contenidos de segmentos rígidos utilizando diferentes mezclas de PPG con pesos moleculares de 450 y 2000 Da (Capítulo IV).²³ El contenido de los segmentos rígidos y el grado de separación de fases de los TPU afecta directamente sus propiedades de adhesión. El aumento del contenido de segmentos rígidos aumenta el porcentaje de grupos de uretano enlazados mediante enlaces de hidrógeno y produce un menor grado de separación de fases, aumenta el módulo elástico de los TPUs y se obtienen TPU PSAs con elevada cohesión. Por otro lado, los TPU PSAs con menor contenido de segmentos rígidos muestran una alta pegajosidad y fuerza de pelado adecuadas, mientras que el aumento del contenido de segmentos duros aumenta la resistencia cohesiva, los módulos elásticos y los valores de fuerza de pelado a 180°. Al variar el contenido de los segmentos rígidos de los TPUs, se consigue ajustar las propiedades de los PSAs, pero no se logra un equilibrio adecuado de pegajosidad, cohesión y adhesión, ya que los TPU PSAs que mostraron una alta pegajosidad y suficiente fuerza de pelado tenían baja cohesión, y los que tenían baja pegajosidad y fuerza de pelado, presentaban buena cohesión.

Por ello, en este capítulo de la tesis doctoral se han preparado TPU PSAs con un balance de propiedades pegajosidad, cohesión y adhesión satisfactorias, mediante la mezcla física de dos TPU con propiedades muy diferentes, es decir, un TPU con excelente pegajosidad y pobre cohesión (TPU1) y otro TPU con buena cohesión y pobre adherencia (TPU2). Los TPUs se disolvieron, individual o conjuntamente, en metil etil cetona (MEK) para mezclarlos y evaporar posteriormente las disoluciones. Se prepararon y caracterizaron mezclas de TPU1 y TPU2 que contenían 60-80% en peso de TPU1.

V.2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los reactivos utilizados para la síntesis de los TPU PSAs se han descrito en el Capítulo II de este trabajo de tesis doctoral. La Figura V.2 muestra el método de síntesis usado para la preparación del TPU1 y TPU2. Ambos se prepararon con una relación NCO/OH 1.1 usando el método del prepolímero, el cual se describe en el Capítulo II de esta tesis doctoral.

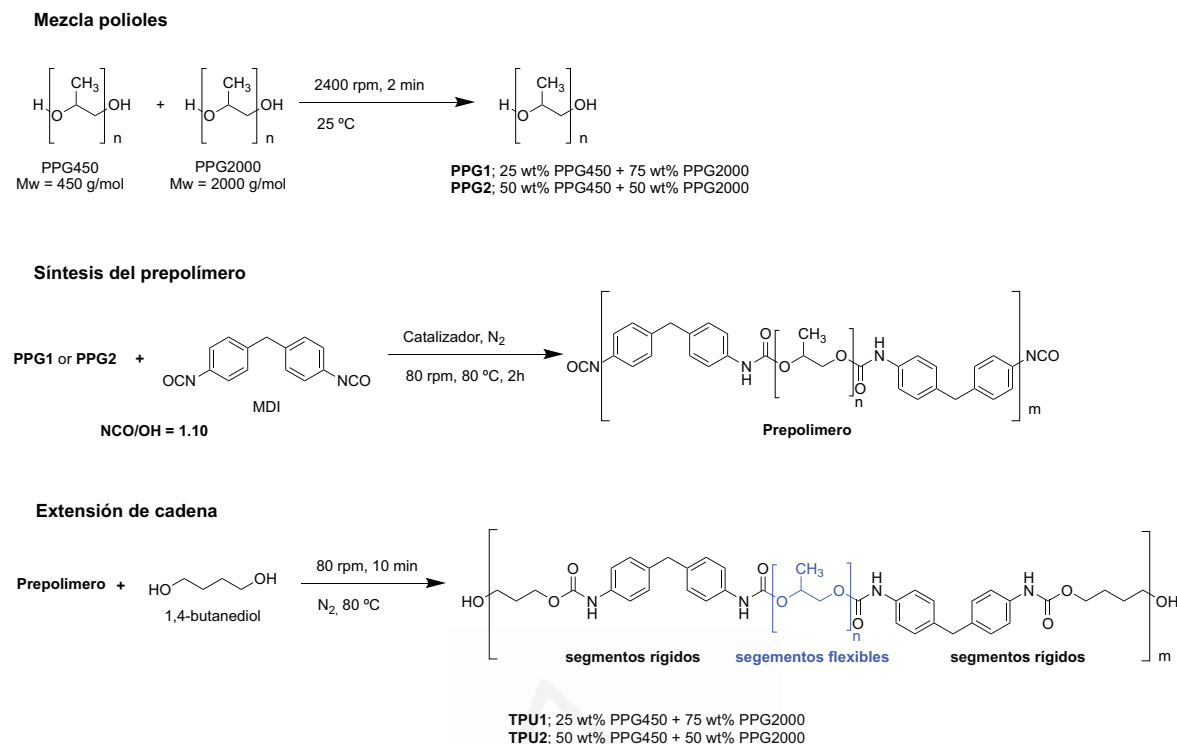


Figura V.2. Síntesis de los poliuretanos TPU1 y TPU2.

El TPU1 se sintetizó con una mezcla de 75% en peso de PPG2000 y 25% en peso de PPG450, mientras que el TPU2 se sintetizó con una mezcla de 50% en peso de PPG2000 y 50% en peso de PPG450. Los contenidos de los segmentos rígidos (SR) de TPU1 y TPU2 se calcularon usando la Ecuación V.1:

$$\text{SR} = 100 \times [m_{\text{MDI}} + m_{\text{BD}}] / m_{\text{total}}$$

Ecuación V.1. Cálculo del contenido en segmentos rígidos.

TPU1 posee un 21% de segmentos rígidos y TPU2 posee un 28%. TPU1 fue seleccionado por su excelente pegajosidad y pobre cohesión, mientras que TPU2 fue elegido por su buena cohesión y pobre pegajosidad.

Los TPU PSAs se prepararon a partir de mezclas de TPU1 y TPU2 sólido disueltos en metil etil cetona (MEK). Para la obtención de las mezclas de TPUs se utilizaron dos métodos diferentes.

Método A. Se prepararon disoluciones de TPU al 18% en peso. Para ello, se pesaron 15 g de TPU sólido y 68.33 g de MEK en un recipiente de polipropileno herméticamente cerrado de 58 mm de longitud y 68 mm de diámetro. La parte superior del recipiente se selló con *Parafilm* (Parafilm, Bemis, Oshkosh, EE. UU.) y la mezcla se agitó magnéticamente con un agitador cilíndrico Teflon[®] magnético de 20 mm de longitud y 8 mm de diámetro en un agitador IKA C-MAG HS 7 (IKA, Staufen, Alemania) a 25 °C y 60 rpm durante al menos 30 minutos. Debido a la evaporación del disolvente durante la preparación de las disoluciones, se añadió MEK adicional para ajustar su contenido de sólidos al 18% en peso. Posteriormente, para la preparación de las mezclas TPU1+TPU2, se añadieron 60-80% en peso de solución de TPU1 en MEK y 20-40% en peso de solución de TPU2 en MEK en el mismo tipo de recipiente a 25 °C y se mezclaron agitando a 60 rpm durante al menos 30 minutos. La Figura V.3 muestra el esquema del procedimiento empleado para preparar las mezclas de los TPUs utilizando el método A. La nomenclatura de las mezclas consiste en la cantidad de cada TPU en % en peso seguido de las letras mayúsculas "TPU" y "/" terminando con la letra mayúscula "A" entre paréntesis. Por ejemplo, 80TPU1/20TPU2 (A) corresponde a la mezcla hecha con 80% en peso de solución de TPU1 en MEK y 20% en peso de solución de TPU2 en MEK utilizando el método A.

Método B. Se añadieron 80% en peso de TPU1 sólido y 20% en peso de TPU2 sólido juntos en un recipiente cilíndrico de polipropileno cerrado (58 mm de longitud y 68 mm de diámetro) y se añadió MEK para obtener un contenido final de sólidos del 18% en peso. La parte superior del contenedor se selló con *Parafilm* (Parafilm, Bemis, Oshkosh, EE. UU.). La mezcla se agitó magnéticamente con un agitador cilíndrico de Teflon[®] magnético de 20 mm de longitud y 8 mm de diámetro en un agitador IKA C-MAG HS 7 (IKA, Staufen, Alemania) a 25 °C y 60 rpm durante al menos 60 minutos. La mezcla resultante se denominó 80TPU1/20TPU2 (B). La Figura V.3 muestra el esquema del procedimiento empleado para obtener las mezclas de los TPU utilizando el método B.

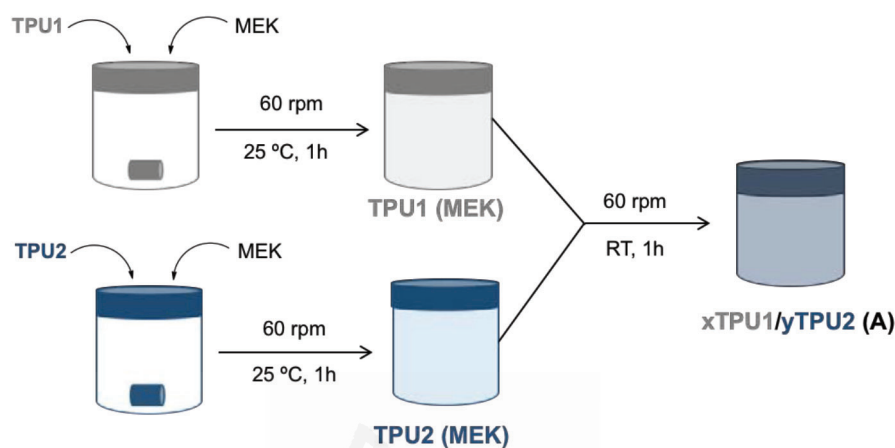
La obtención de los films de TPU y de los TPU PSAs se llevó a cabo siguiendo los procesos descritos en el Capítulo II de esta tesis doctoral.

La caracterización de las películas sólidas de TPU se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja (ATR-IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y reología de platos paralelos.

La adherencia de los TPUs se realizó mediante medidas de *tack* o pegajosidad, ensayos de pelado a 180° y ensayos de cizalla bajo *creep* a 25 °C.

Las condiciones en las que se han realizado la caracterización de los TPUs han sido descritas en el Capítulo II de este trabajo de tesis doctoral.

Método A



Método B

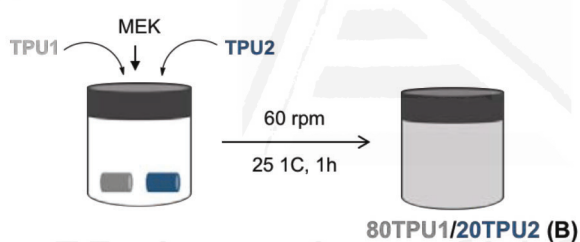


Figura V.3. Esquema del procedimiento usado para la síntesis de mezclas de TPUs disueltos en MEK.

V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.3.1. Influencia del método de preparación de mezclas de TPU en sus propiedades

En el Capítulo IV de esta tesis doctoral se prepararon los poliuretanos TPU1 y TPU2. TPU1 PSA sintetizado con 75% en peso de PPG con peso molecular 2000 Da (PPG2000) y 25% en peso de PPG con peso molecular 450 Da (PPG450) mostró una alta pegajosidad (752 kPa) pero baja cohesión a 25 °C, mientras que TPU2 PSA sintetizado con 50% en peso de PPG2000 y 50% en peso de PPG450 mostró una baja pegajosidad (295 kPa) pero una alta cohesión a 25 °C. En este estudio se han preparado diferentes mezclas de TPU1

y TPU2 para equilibrar la pegajosidad y la cohesión de los TPU PSAs, usando dos procedimientos diferentes (Figura V.3): (i) Método A. Se mezclaron diferentes cantidades de solución de TPU1 en MEK y solución de TPU2 en MEK; (ii) Método B. 80% en peso de TPU1 sólido y 20% en peso de TPU2 se disolvieron juntos en MEK. Para determinar la influencia del procedimiento de preparación de las mezclas de los TPU en sus propiedades, se seleccionó la combinación de 80% en peso de TPU1 y 20% en peso de TPU2.

La estructura química de las mezclas 80TPU1+20TPU2 obtenidas con los métodos A y B se evaluó mediante espectroscopía ATR-IR. La Figura V.4a muestra similares espectros ATR-IR para ambas mezclas. Los espectros ATR-IR muestran las bandas de absorción características de los segmentos flexibles de PPG debido a la tensión asimétrica y simétrica de $-CH$ a 2971 y 2869 cm^{-1} , las bandas de absorción de deformación de los grupos bandas de CH_3 y CH_2 a 1373 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} y 927 cm^{-1} , y la banda de mayor intensidad a 1084 cm^{-1} debido al estiramiento asimétrico de $C-O-C$. Las bandas correspondientes a los segmentos rígidos (grupos de uretano) aparecen a 3300 cm^{-1} (tensión asimétrica y simétrica de $-NH$), 1598 cm^{-1} (flexión en el plano $-NH$) y a 1727 cm^{-1} (tensión del grupo $C=O$). Además, también se observa las tensiones del grupo $-C=C$ en el anillo de benceno del MDI a 1412 , 818 y 512 cm^{-1} .

Las interacciones de enlace de hidrógeno entre los grupos $-NH$ y $C=O$ de los grupos uretano en los segmentos rígidos (uretanos enlazados) se evaluaron a partir de la región del carbonilo de los espectros ATR-IR. Los porcentajes relativos de grupos de uretano libres y enlazado se evaluaron mediante deconvolución de la curva de la banda $C=O$ de los espectros ATR-IR de las mezclas. La Figura V.4b muestra, a modo de ejemplo, la deconvolución de la banda de carbonilo de la mezcla 80TPU1/20TPU2 (A); el ajuste de la curva se realizó asumiendo una distribución gaussiana. Los grupos libres de uretano se ajustaron a 1727 cm^{-1} y los grupos de uretano enlazados se ajustaron a $1706-1705\text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con la Tabla V.1, los grupos de uretano libre son dominantes en la estructura de ambas mezclas de TPU1+TPU2, y se observan contribuciones similares de los grupos de uretano libres y enlazados en ambas mezclas.

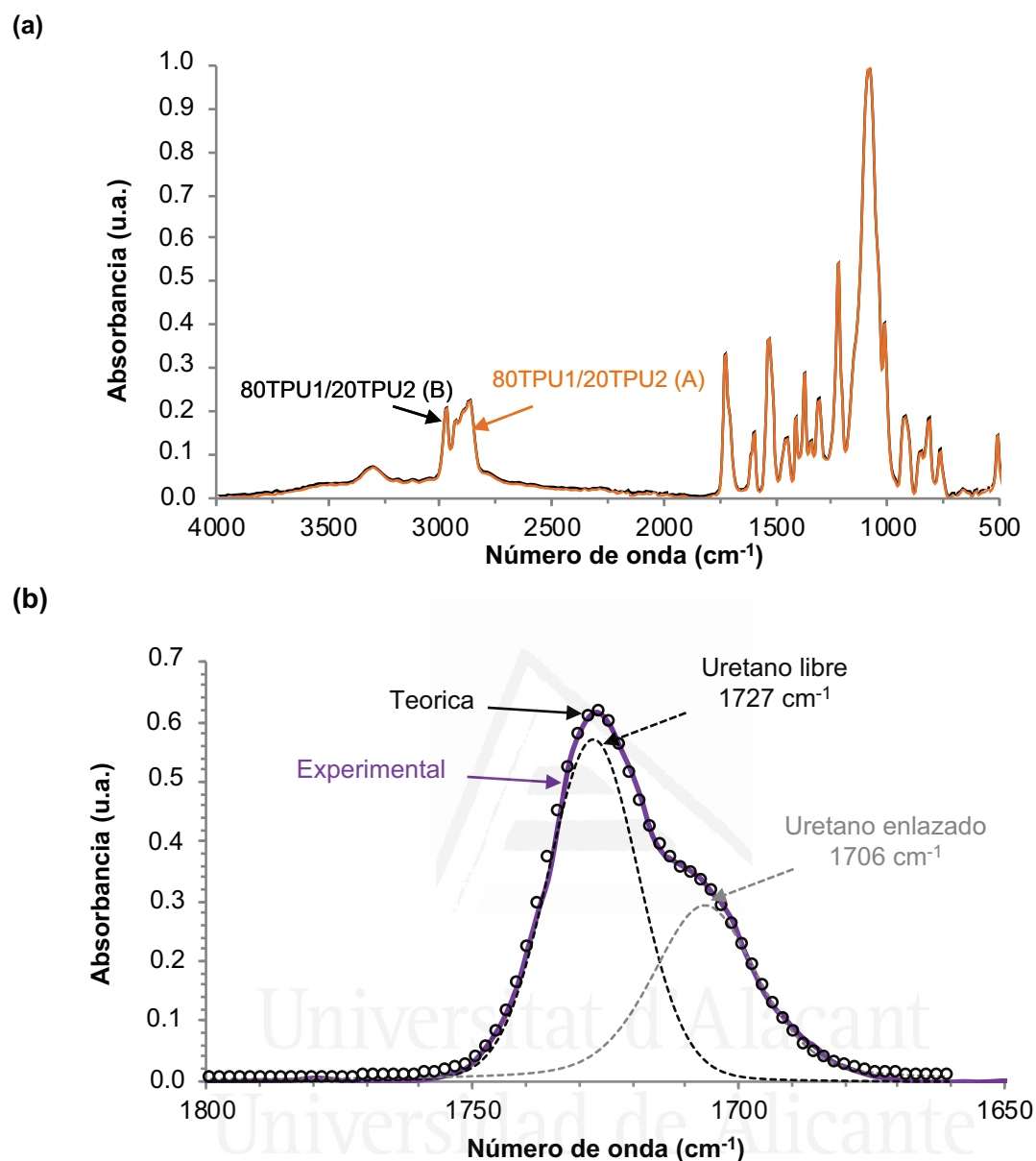


Figura V.4. (a) Espectro ATR-IR de 80TPU1/20TPU2 (A) and 80TPU1/20TPU2 (B), y (b) deconvolución de la banda de absorción del grupo C=O para 80TPU1/20TPU2 (A).

Tabla V.1. Contribuciones relativas de grupos uretano libre y enlazado para 80TPU1/20TPU2 (A) and 80TPU1/20TPU2 (B).

Número de onda (cm ⁻¹)	Contribución relativa de especies (%)	
	80TPU1/20TPU2 (A)	80TPU1/20TPU2 (B)
1727 (uretano libre)	61	62
1706 (uretano enlazado)	39	38

La estructura segmentada de 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B) también se determinó por DSC. Los termogramas DSC de las mezclas 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B) (Figura V.5) presentan la temperatura de transición vítrea de los segmentos flexibles a -30 °C y -32 °C respectivamente. Las pequeñas diferencias entre las temperaturas de transición vítrea de las mezclas sugieren ligeras diferencias en el grado de separación de fases entre los segmentos flexibles y rígidos de los TPUs.

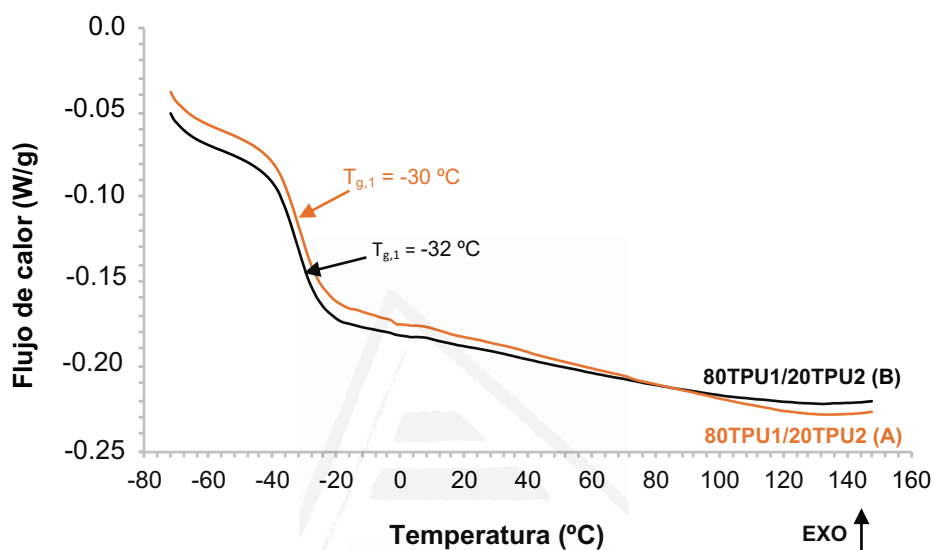
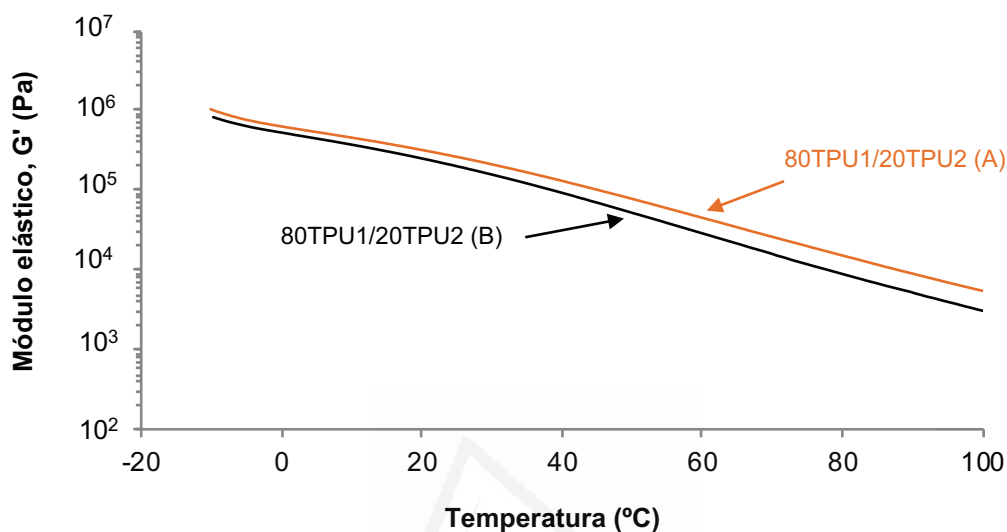


Figura V.5. Termogramas DSC para 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B). Segundo barrido de calentamiento.

Las propiedades viscoelásticas de las mezclas 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B) se determinaron mediante reología plato-plato. La Figura V.6a muestra la variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura de las mezclas; a cualquier temperatura, el módulo elástico es mayor en la mezcla 80TPU1/20TPU2(A). Por otro lado, se observa un cruce entre los módulos módulo (G') y viscoso (G'') en ambas mezclas. La Figura V.6b muestra a modo de ejemplo, que por debajo de 53 °C el régimen reológico elástico es dominante en la mezcla 80TPU1/20TPU2 (A), mientras que por encima de 53 °C prevalece el régimen reológico viscoso. El comportamiento viscoso de las mezclas está determinado principalmente por sus segmentos flexibles y, en consecuencia, su contenido en la mezcla determinará los valores de la temperatura y el módulo en el cruce de G' y G'' . De acuerdo con la Tabla V.2, la mezcla 80TPU1/20TPU2 (B) tiene una temperatura de cruce de módulos G' y G'' ligeramente inferior al de la mezcla

80TPU1/20TPU2 (A) debido a su diferente grado de separación de fases; sin embargo, ambas mezclas muestran módulos similares en el cruce de G' y G'' .

a)



b)

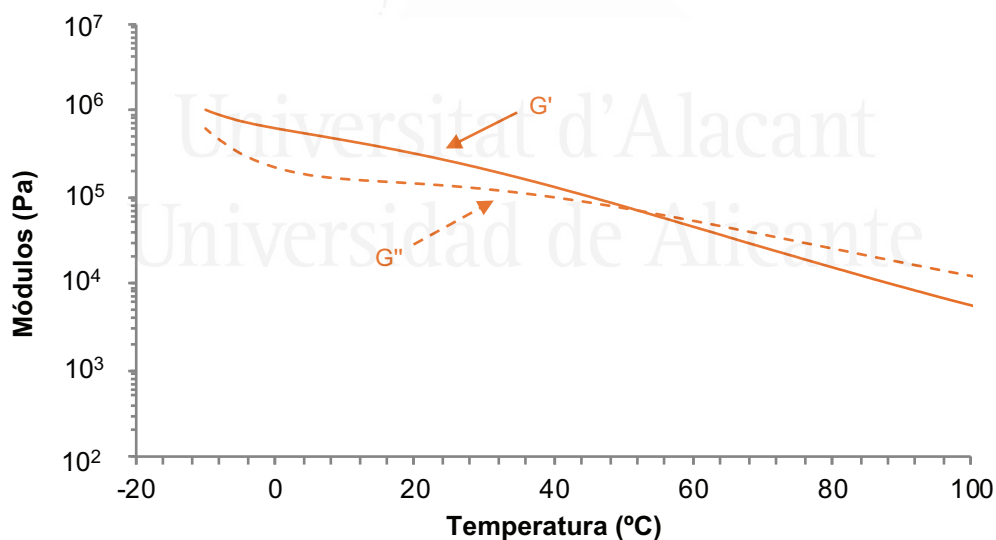


Figura V.6. (a) Variación de módulo elástico (G') en función de la temperatura para 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B). **(b)** Variación del módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura para 80TPU1/20TPU2 (A). Experimentos de reología plato-plato, barrido de temperatura a 1 Hz

Tabla V.2. Valores de temperatura (T_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en el cruce entre los módulos elástico y viscoso para 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B). Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura a 1 Hz.

TPU	T_{cruce} (°C)	G_{cruce} (Pa)
80TPU1/20TPU2 (A)	53	$6.8 \cdot 10^4$
80TPU1/20TPU2 (B)	46	$6.8 \cdot 10^4$

Se prepararon PSAs con las mezclas de 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B) por aplicación sobre film de PET. Las medidas de pegajosidad se realizaron a diferentes temperaturas, mientras que la cohesión (ensayos estáticos de *creep*) y la fuerza de pelado a 180° de uniones de acero inoxidable 304/TPU PSA se llevaron a cabo a 25 °C.

La Figura V.7 muestra la variación de la pegajosidad en función de la temperatura para los PSAs 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B). La pegajosidad de ambos PSAs es superior a 300 kPa y disminuye al disminuir la temperatura de 50 °C a 15 °C; además, los valores de pegajosidad a cualquier temperatura son mayores para el PSA 80TPU1/20TPU2 (A), lo que indica que el método empleado para preparar la mezcla determina su pegajosidad. La mayor pegajosidad del PSA 80TPU1/20TPU2 (A) se puede atribuir a sus valores de módulo elástico y temperatura de cruce de módulos G' y G'' ligeramente mayores.

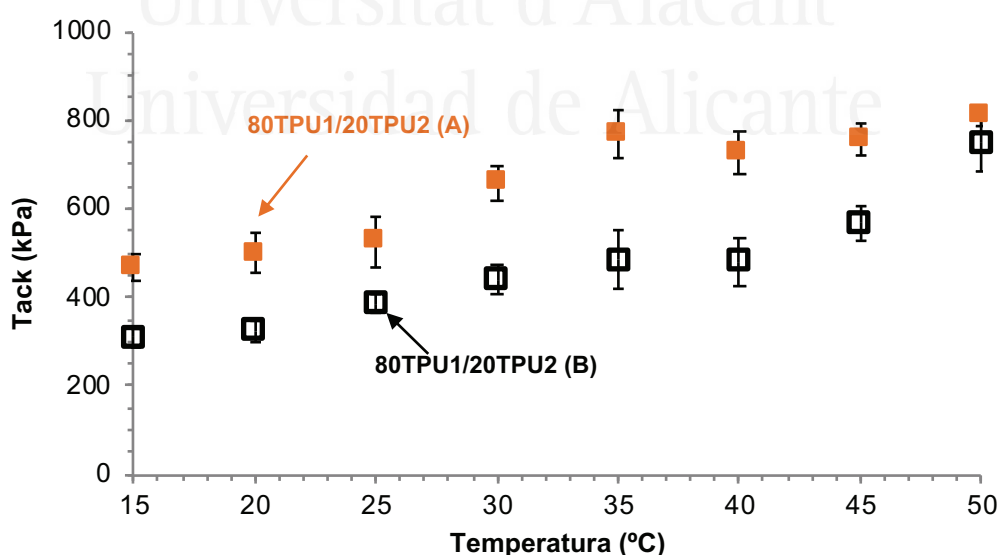


Figura V.7. Variación de la pegajosidad en función de la temperatura para 80TPU1/20TPU2 (A) y 80TPU1/20TPU2 (B).

Por otro lado, ambos PSAs muestran una buena cohesión (es decir, un *holding time* alto) y una fuerza de pelado a 180° aceptable (Tabla V.3). El PSA 80TPU1/20TPU2 (A) presenta mayor fuerza de pelado a 180° y una cohesión más baja que el PSA 80TPU1/20TPU2 (B). Sin embargo, después de la separación de las uniones acero inoxidable 304/TPU PSA en el ensayo de pelado a 180° muestran fallo de cohesión del adhesivo en ambos TPU PSAs, los cuales no son aceptable en PSAs. Por tanto, en la siguiente sección se han preparado y caracterizado otras mezclas de TPU 1 y TPU2 en diferentes proporciones.

Tabla V.3. *Holding time* y fuerza de pelado a 180° en uniones acero inoxidable 304/TPU PSA medidas a 25 °C.

PSA	Holding time (min)	Fuerza de pelado a 180° después de 30 min de realizar la unión (kN/m) ^a	Fuerza de pelado a 180° después de 72h de realizar la unión (kN/m) ^a
80TPU1/20TPU2(A)	442 ± 134	1.29 ± 0.06	1.61 ± 0.07
80TPU1/20TPU2(B)	845 ± 75	0.95 ± 0.03	1.07 ± 0.02

^a En todos los casos el tipo de fallo observado fue cohesión de adhesivo.

V.3.2. Caracterización de las mezclas de TPU 1 y TPU2

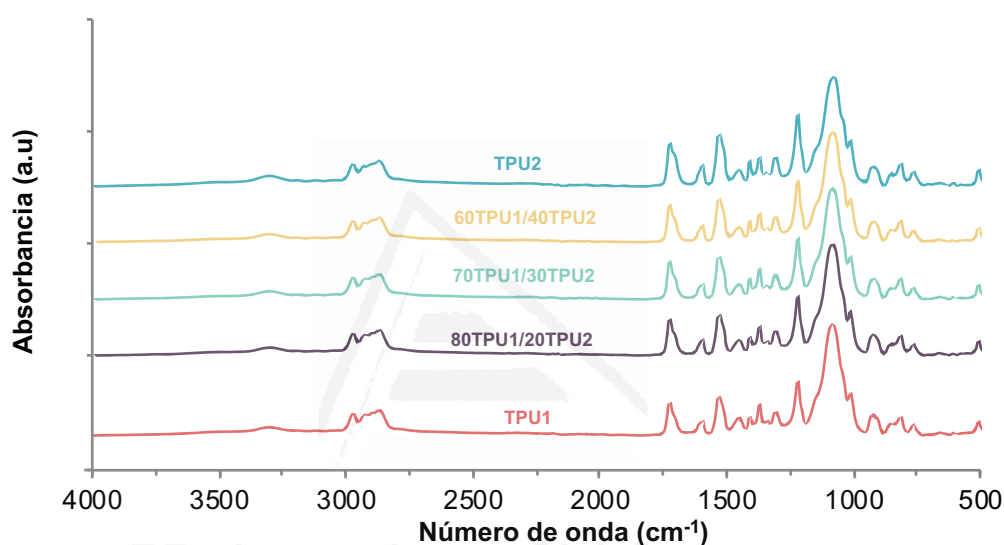
Para obtener PSAs de mezclas con de TPUs con propiedades balanceadas de adhesión y cohesión, se seleccionó el método A variando la cantidad de las mezclas de TPU1 y TPU2 en proporciones 80/20, 70/30 y 60/40 (Tabla V.4). El contenido en sólidos de las disoluciones en MEK de TPU1 y TPU2 fueron de 18.8 y 19.9% en peso respectivamente, y los de las mezclas de TPU1 y TPU2 entre 17.8-19.3% en peso.

Tabla V.4. Nomenclatura y composición de las mezclas de TPU1 y TPU2 preparadas con el método A.

TPU	TPU1 (% en peso)	TPU2 (% en peso)	Contenido en sólidos (%)
TPU1	100	0	18.8 ± 1.7
80TPU1/20TPU2	80	20	17.9 ± 0.6
70TPU1/30TPU2	70	30	17.8 ± 0.7
60TPU1/40TPU2	60	40	19.3 ± 1.5
TPU2	0	100	19.9 ± 1.9

Las estructuras químicas de las mezclas de TPU1 y TPU2 se caracterizaron mediante espectroscopía ATR-IR (Figura V.8a). Las bandas de absorción de los segmentos rígidos se observan entre 3310-3255 (vibración de tensión N-H), 1727-1726 (vibración de tensión C=O del grupo uretano), 1533-1532 (vibración de tensión C-N) y 1598 cm^{-1} (deformación en el plano del grupo N-H), mientras que las bandas de absorción de los segmentos flexibles se localizan a 2972-2971 y 2869-2868 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica y simétrica, respectivamente del grupo C-H), y a 1454-1453, 1373, 1084-1017y 927 cm^{-1} (grupo C-O-C).

(a)



(b)

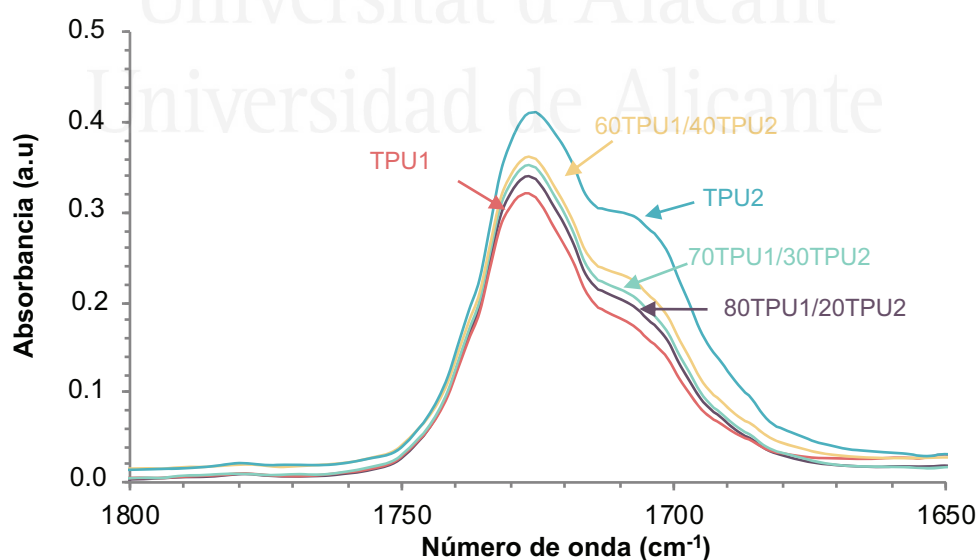


Figura V.8. (a) Espectros ATR-IR de TPU1, TPU2 y mezclas TPU1 y TPU2. (b) Región del carbonilo de los espectros de ATR-IR para TPU1, TPU2 y mezclas TPU1 y TPU2.

Para evaluar las contribuciones de los grupos de uretano libres y enlazados mediante enlaces de hidrógeno en el TPU1, TPU2 y en las mezclas de TPU1 y TPU2, se realizó la deconvolución de la región del grupo carbonilo de los espectros ATR-IR (Figura V.8b). De acuerdo con la Tabla V.5, el grupo uretano libre ($1727\text{-}1726\text{ cm}^{-1}$) es dominante en TPU1, mientras que el grupo uretano enlazado por enlaces de hidrógeno ($1706\text{-}1704\text{ cm}^{-1}$) es la contribución principal en TPU2. Curiosamente, las mezclas de TPU1 y TPU2 muestran contribuciones similares de los grupos de uretano libres (58-61%) y enlazado por enlaces de hidrógeno (39-42%), lo que indica que tienen un grado de separación de fases muy similar.

Tabla V.5. Contribuciones relativas de grupos uretano libre y enlazado para TPU1, TPU2 y mezclas TPU1 y TPU2.

Número de onda (cm^{-1})	Contribución relativa de especies (%)				
	TPU1	80TPU1/20TPU2	70TPU1/30TPU2	60TPU1/40TPU2	TPU2
1727-1726 (uretano libre)	66	61	59	58	46
1706-1704 (uretano enlazado)	34	39	41	42	54

Los cambios estructurales y el grado de separación de fases en TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2 se determinaron mediante DSC. La Figura V.9 muestra los termogramas DSC (segundo barrido de calentamiento) del TPU1, TPU2 y las mezclas TPU1 y TPU2. A baja temperatura, todos los TPUs muestran una temperatura de transición vítrea de los segmentos flexibles (T_g); la T_g más baja corresponde al TPU1 ($-36\text{ }^\circ\text{C}$) y la más alta al TPU2 ($-16\text{ }^\circ\text{C}$). Curiosamente, todas las mezclas de TPU1 y TPU2 tienen una T_g de segmentos flexibles similar (cerca a $-30\text{ }^\circ\text{C}$), independientemente de su composición, lo que indica que la estructura de los segmentos flexibles es similar en todas las mezclas y similar a la de TPU1. De acuerdo con estudios realizados anteriormente,²³ el aumento del contenido del segmento rígidos en el TPU aumenta el valor de la T_g ya que el grado de separación de fase entre segmentos rígidos y flexibles disminuye. Esto indica que las mezclas de TPU1 y TPU2 poseen una estructura similar de los segmentos flexibles y un grado de separación de fase de los segmentos flexibles y rígidos también similar, siendo distintos a los de TPU1 y TPU2, lo que concuerda con los resultados observados mediante espectroscopia ATR-IR.

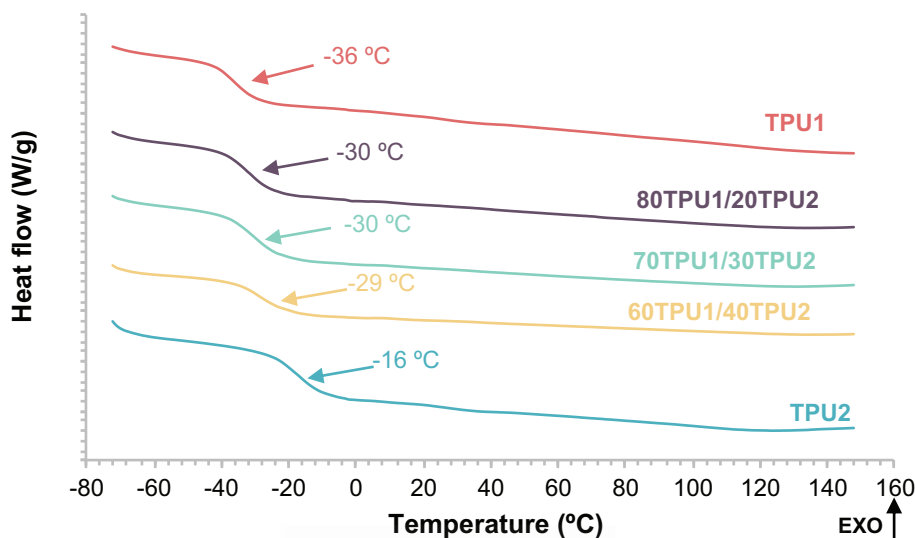
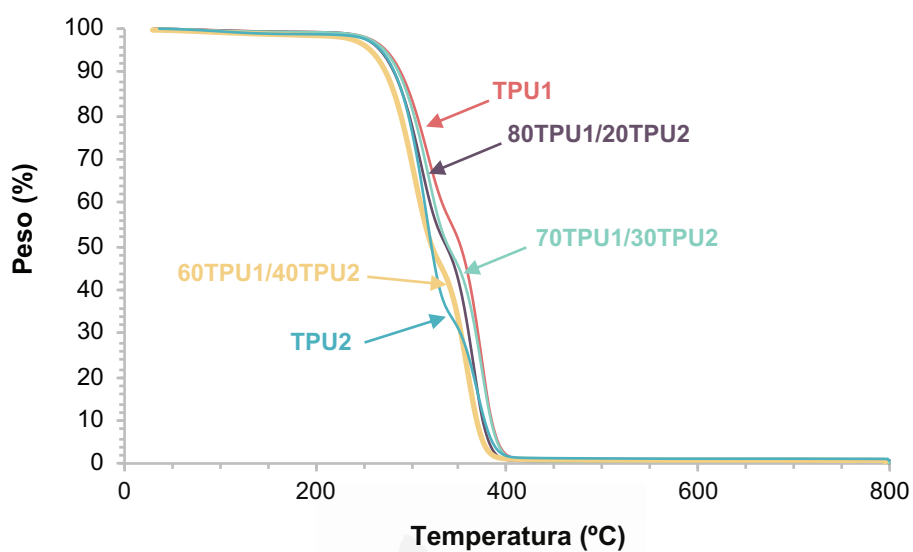


Figura V.9. Termogramas DSC de TPU1, TPU2 y las mezclas TPU1 y TPU2. Segundo barrido de calentamiento.

La estabilidad térmica y la estructura de TPU1, TPU2 y las mezclas TPU1 y TPU2 se determinaron mediante TGA. La Figura V.10a muestra que TPU1 posee mayor estabilidad térmica que TPU2, ya que posee mayor cantidad de segmentos flexibles. La estabilidad térmica de las mezclas de TPU1 y TPU2 se cuantificó mediante los valores de las temperaturas a las que se pierden 5% ($T_{5\%}$) y 50% en peso ($T_{50\%}$) en los termogramas TGA. Según la Tabla V.6, los valores de $T_{5\%}$ y $T_{50\%}$ de las mezclas TPU1 y TPU2 disminuyen al aumentar su contenido de TPU2. Por otro lado, en los termogramas DTGA de todos los TPUs presentan dos descomposiciones térmicas principales (Figura V.10b), una a 308-317 °C debido a los segmentos rígidos de uretano y otra a 363-373 °C debido a los segmentos flexibles.²⁶ La pérdida de peso de los segmentos rígidos aumenta y el de los segmentos flexibles disminuye al aumentar el contenido de TPU2, y las temperaturas de las descomposiciones térmicas de los segmentos rígidos y flexibles son similares en las mezclas 80TPU1/20TPU2 y 60TPU1/40TPU2, pero difieren en la mezcla 70TPU1/30TPU2 (Tabla V.6).

(a)



(b)

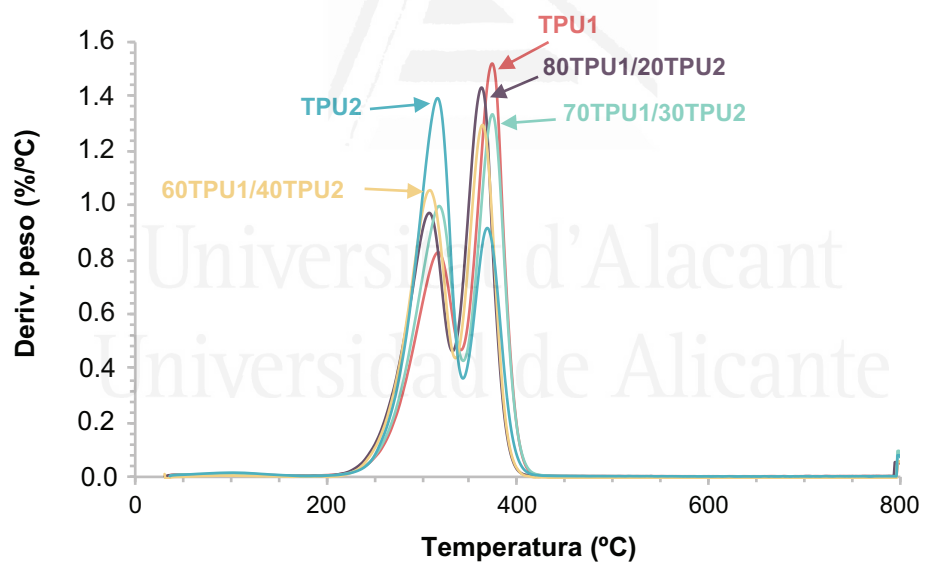


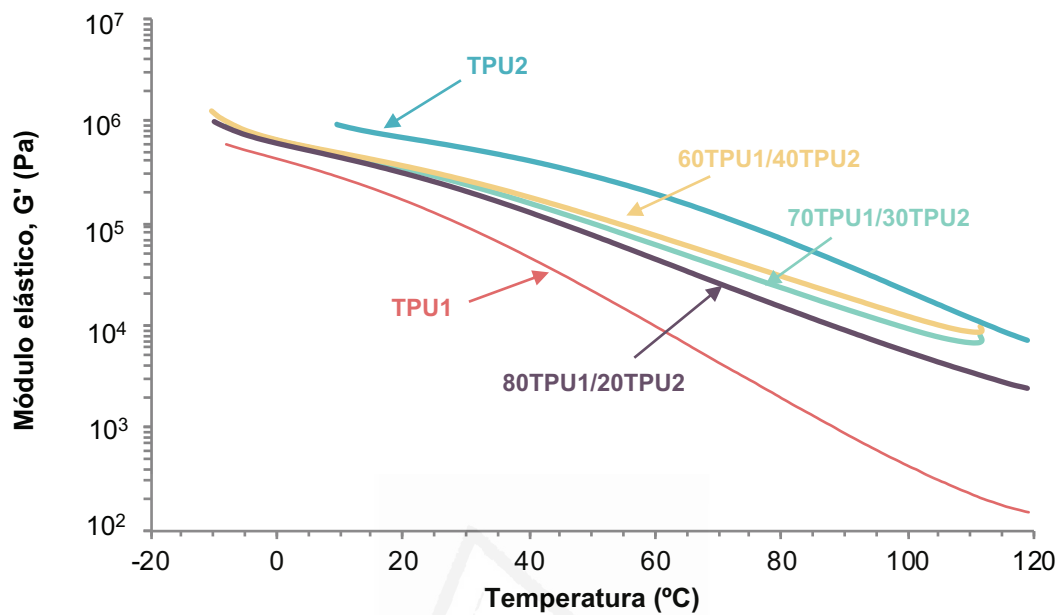
Figura V.10. (a) Variação de peso e (b) variação de la derivada del peso en función de la temperatura para TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2.

Tabla V.6. Temperaturas a las que se pierde el 5% ($T_{5\%}$) y el 50% ($T_{50\%}$) en peso, y temperaturas y pérdidas de peso de las descomposiciones térmicas para TPU1, TPU2 y las mezclas TPU1 y TPU2.

TPU o mezcla	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	1ª Descomposición		2ª Descomposición		Residuo (%)
			T_1 (°C)	Pérdida de peso ₁ (%)	T_2 (°C)	Pérdida de peso ₂ (%)	
TPU1	272	309	309	44	373	54	2
80TPU1/20TPU2	267	336	309	48	365	51	1
70TPU1/30TPU2	271	338	317	52	373	48	0
60TPU1/40TPU2	263	326	308	53	363	45	2
TPU2	267	320	315	66	368	32	2

Las propiedades viscoelásticas de TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2 se determinaron mediante experimentos de reología plato-plato. Las Figuras V.11a y V.11b muestran la variación del módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura para TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2, respectivamente. Los módulos elástico y viscoso disminuyen al aumentar la temperatura, más notablemente en TPU1 que en TPU2, y los módulos elástico y viscoso de las mezclas de TPU1 y TPU2 poseen valores intermedios entre los valores de TPU1 y TPU2. A temperaturas inferiores a 20 °C, el módulo elástico y viscoso de las mezclas de TPU1 y TPU2 son similares, pero por encima de 20 °C, los valores de módulo elástico y viscoso son más altos cuanto mayor es el contenido de TPU2. Todas los TPUs muestran un cruce del módulo elástico (G') y viscoso (G'') (Figura V.11b) y los valores de las temperaturas y módulos en el cruce de G' y G'' se muestran en la Tabla V.7. La temperatura en el cruce de módulos es menor en TPU1 que en TPU2 debido al menor contenido de polioli PPG450, y las temperaturas en el cruce de G' y G'' en las mezclas de TPU1 y TPU2 aumentan al aumentar su contenido de TPU2. Curiosamente, los módulos en el cruce de G' y G'' son más altos en TPU1 y TPU2 que en las mezclas, lo que puede relacionarse con su menor grado de separación de fases.

(a)



(b)

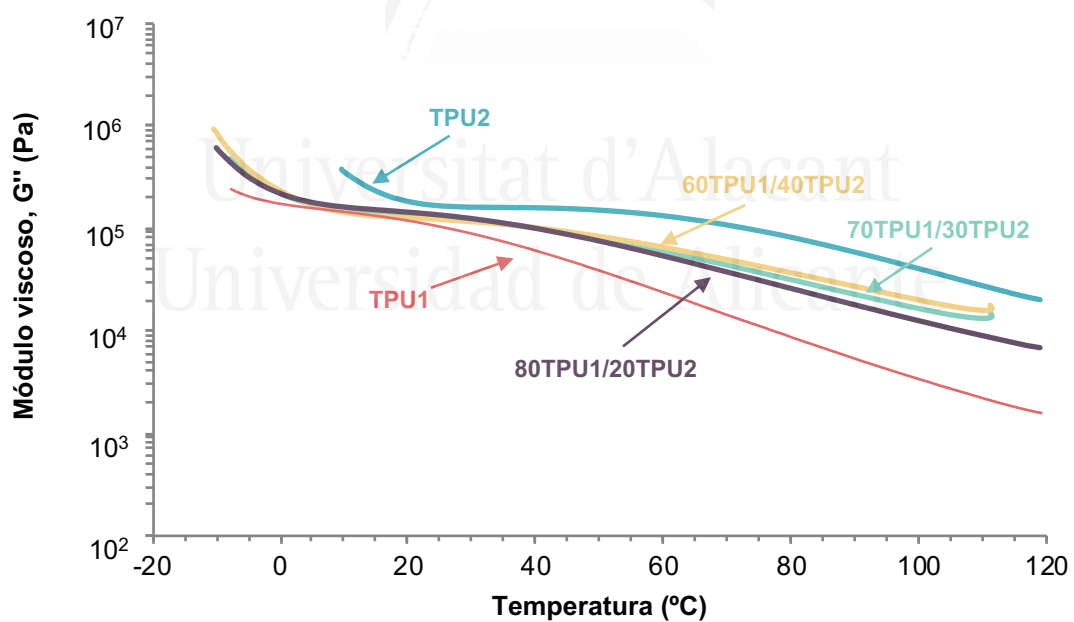


Figura V.11. (a) Variación del módulo elástico y (b) del módulo viscoso en función de la temperatura para el TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2. Experimentos de reología plato-plato, barridos de temperatura a 1 Hz.

Tabla V.7. Valores de temperatura (T_{cruce}) y módulo (G_{cruce}) en cruce de los módulos elástico y viscoso, de TPU1, TPU2 y mezclas TPU1 y TPU2. Experimentos de reología plato-plato; barridos de temperatura a 1 Hz.

TPU	T_{cruce} (°C)	G_{cruce} (Pa)
TPU1	32	$8.3 \cdot 10^4$
80TPU1/20TPU2	53	$6.8 \cdot 10^4$
70TPU1/30TPU2	61	$5.7 \cdot 10^4$
60TPU1/40TPU2	69	$5.0 \cdot 10^4$
TPU2	75	$9.6 \cdot 10^4$

Las estructuras particulares de las mezclas de TPU1 y TPU2 indican un menor grado de separación de fases que en TPU1 y TPU2, que pueden derivar de los cambios estructurales producidos cuando se elimina el disolvente (MEK) en las soluciones de las mezclas. Se ha demostrado que las interacciones por enlaces de hidrógeno entre las cadenas en los TPU pueden destruirse reversiblemente al aumentar la temperatura o al adicionar disolventes orgánicos (particularmente cetonas).²⁷⁻²⁹ En este estudio, TPU1 y TPU2 se disolvieron en MEK, lo que provoca la ruptura de los enlaces de hidrógeno entre los segmentos rígidos (Figuras 12a y 12b). Las estructuras de TPU1 y TPU2 se vuelven a formar tras la eliminación de MEK, es decir, se crean de nuevo enlaces de hidrógeno entre los segmentos rígidos. Sin embargo, cuando se elimina el disolvente de las soluciones en MEK de las mezclas TPU1 y TPU2, la estructura obtenida es diferente, ya que las interacciones entre los dominios rígidos son más complejas y se forma un mayor número de enlaces de hidrógeno (Figura 12c), lo que justifica la existencia de un menor grado de separación de fases entre los dominios flexibles y rígidos. Como consecuencia, las estructuras de las mezclas de TPU1 y TPU2 son diferentes a las estructuras de TPU1 y de TPU2.

Los resultados experimentales mostrados anteriormente indican que las mezclas de TPU1 y TPU2 más eficientes se obtienen mediante la adición de 20-30% en peso de TPU2, probablemente debido a una mayor movilidad de las cadenas poliméricas de TPU2 durante la eliminación de MEK. Debido a que el número de interacciones de enlaces de hidrógeno en los TPUs está estrechamente relacionado con su cohesión, se puede anticipar una mejora en la cohesión en las mezclas de TPU1 y TPU2 respecto a la cohesión del TPU1; sin embargo, al mismo tiempo, se puede anticipar una menor movilidad de las cadenas poliméricas de TPU2, por lo que se puede esperar una disminución de la pegajosidad.

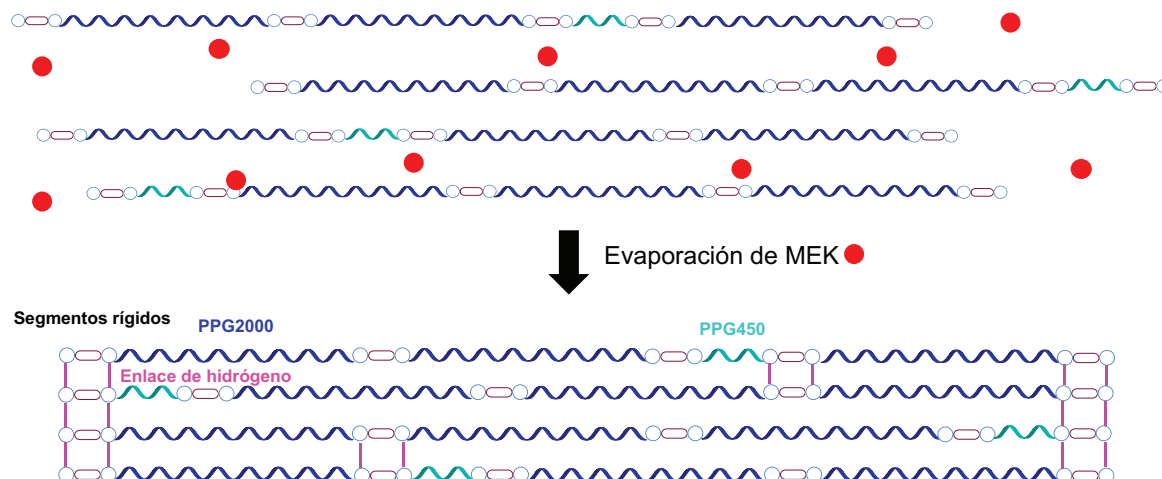
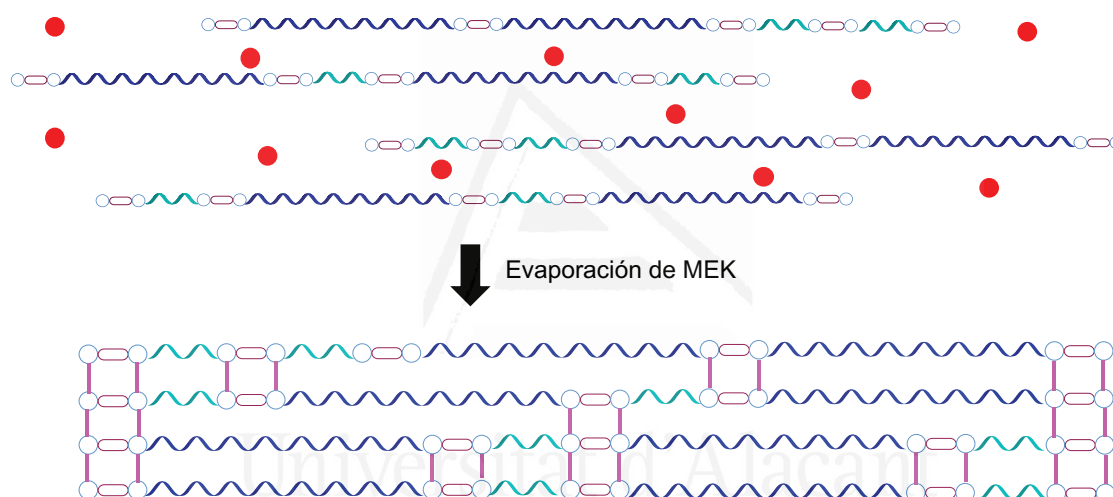
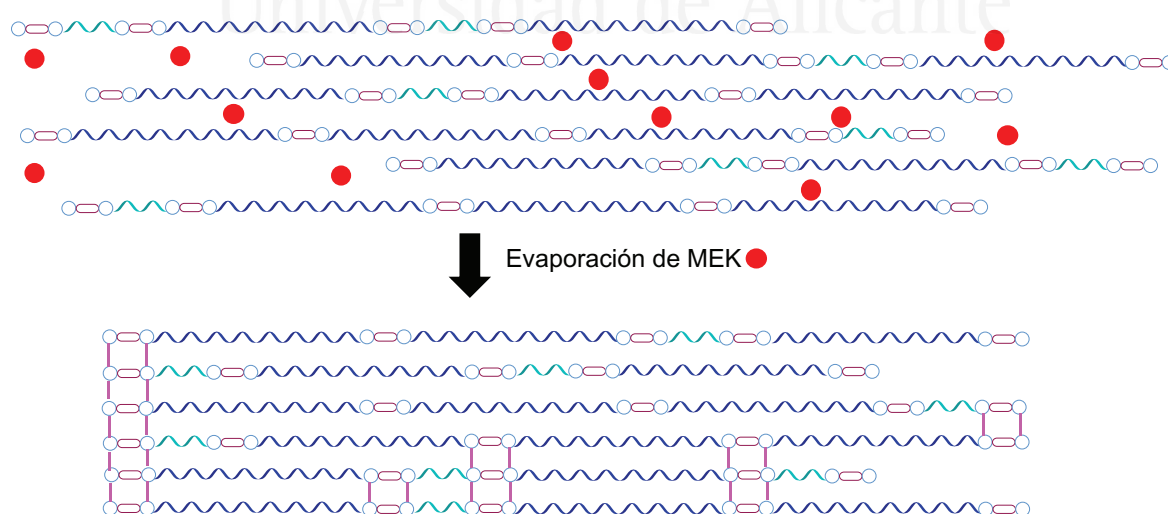
(a) TPU1 (25% en peso PPG450 + 75% en peso PPG2000)**(b) TPU2 (50% en peso PPG450 + 50% en peso PPG2000)****(c) 70TPU1/30TPU2**

Figura V.12. Esquema de la estructura del TPU1, TPU2 y la mezcla 70TPU1/30TPU2 antes y después de la evaporación de MEK.

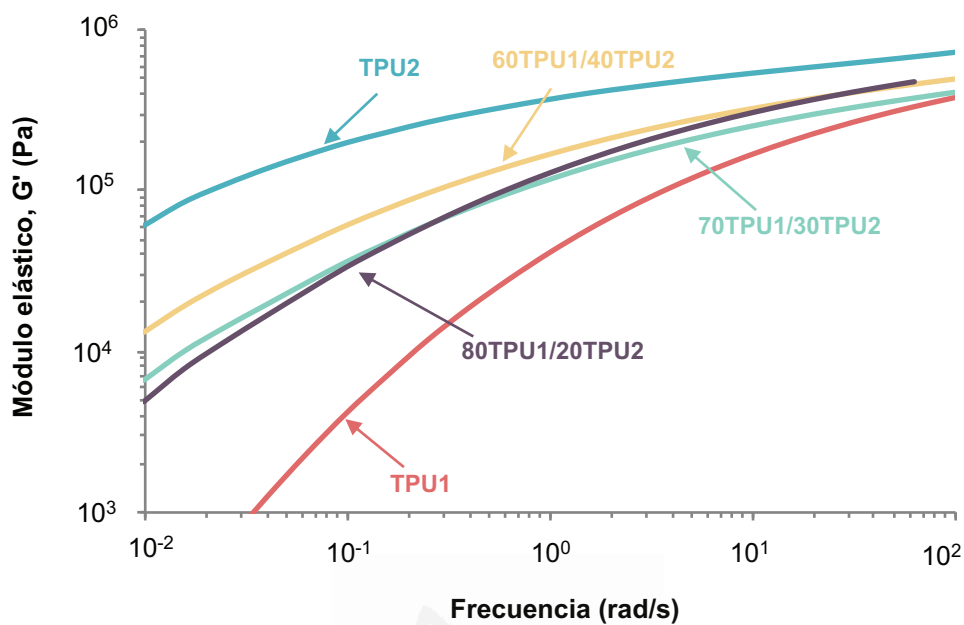
V.3.3. Caracterización de los PSAs preparados con diferentes proporciones de mezclas de TPU1 y TPU2

El comportamiento de un PSA está estrechamente relacionado con sus propiedades viscoelásticas. Los PSA de las mezclas de TPU1 y TPU2 se prepararon depositando sus soluciones en MEK sobre un film de PET. Puesto que la mayoría de los PSAs se utilizan a temperatura ambiente, por lo que las propiedades viscoelásticas de los PSAs se utilizan a temperatura ambiente, las propiedades viscoelásticas de los PSAs de las mezclas de TPU1 y TPU2 se estudiaron a 25 °C mediante experimentos de reología plato-plato con barridos de frecuencia manteniendo una amplitud de 2.5% (Figura V.13). El módulo elástico (G') a baja frecuencia del PSA está relacionado con su pegajosidad o tack, mientras que a frecuencias más altas el valor de G' está asociado a su fuerza de pelado. Un buen PSA debe tener un bajo valor de G' a alta frecuencia (buena cohesión y pelado fácil) y un alto valor de G' a baja frecuencia (buena resistencia a la fluencia).

La Figura V.13a muestra que el TPU1 tiene valores bajos de G' a bajas frecuencias que anticipan poca cohesión, pero el TPU2 tiene valores altos de G' en todo el rango de frecuencias que anticipan una alta cohesión; los valores G' de los PSAs de las mezclas de TPU1 y TPU2 muestran valores razonables y deben tener buena cohesión. Por otro lado, todos los PSAs tienen valores de G' altos a altas frecuencias, anticipando que deberían ser fáciles de separar de los sustratos a los que se unan. Además, la variación del módulo viscoso (G'') frente a la frecuencia (Figura V.13b) muestra la misma tendencia que en el caso de la variación del módulo elástico (Figura V.13a), aunque las diferencias son más marcadas.

La Tabla V.8 muestra los valores de G' a frecuencias de 0.1 y 100 rad/s. TPU1 tiene un bajo valor de G' a 0.1 rad/s y el valor de G' (0.1 rad/s)/ G' (100 rad/s) es alto, estos valores son típicos de PSAs con alta pegajosidad.³⁰ Por el contrario, TPU2 tiene un valor de G' a 0.1 rad/s alto y bajo valor de G' (0.1 rad/s)/ G' (100 rad/s), por ello se esperaría que su tack fuese bajo. El valor G' a 0.1 rad/s de las mezclas de TPU1 y TPU2 aumenta, y el valor de G' (0.1 rad/s)/ G' (100 rad/s) disminuye al aumentar su contenido de TPU2; de acuerdo con los valores de la Tabla V.8, el PSA 60TPU1/40TPU2 PSA debe tener baja pegajosidad, fácil pelado y buena resistencia a la fluencia, mientras que los PSAs 70TPU1/30TPU2 y 80TPU1/20TPU2 deben tener un buen equilibrio de pegajosidad, cohesión y pelado.

(a)



(b)

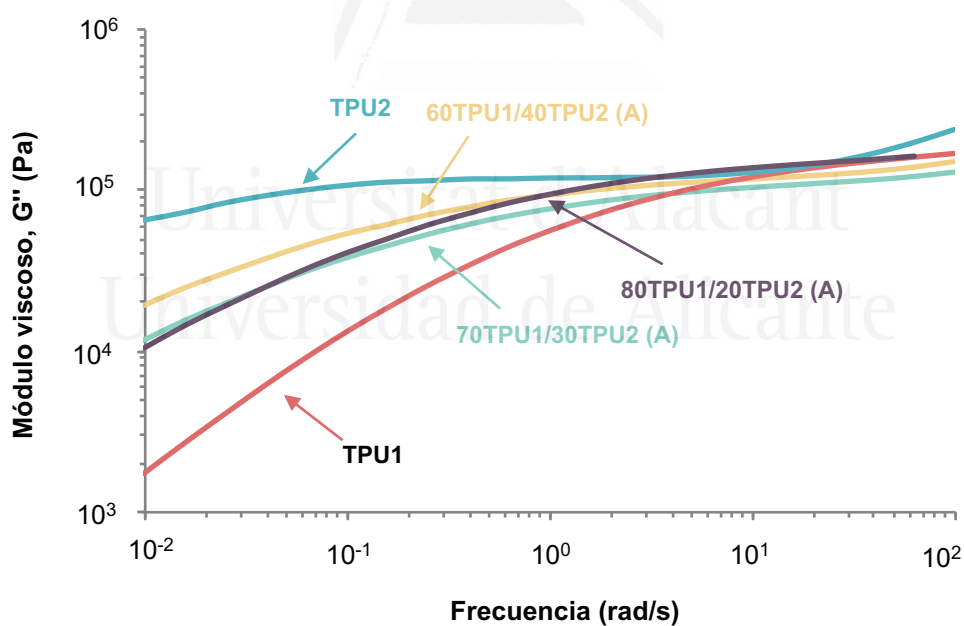


Figura V.13. (a) Variación del módulo elástico (G') y (b) variación del módulo viscoso (G'') a 25 °C en función de la frecuencia de TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2. Experimentos de reología plato-plato; barridos de frecuencia.

Tabla V.8. Valores de los módulos elásticos a diferentes frecuencias medidos a 25 °C en los PSAs.

TPU PSA	G' (0.1 rad/s)	G'' (0.1 rad/s)	G' (0.1 rad/s)/G'' (100 rad/s)
TPU1	0.42	38.68	92.7
80TPU1/20TPU2	3.33	52.52	15.8
70TPU1/30TPU2	3.64	41.66	11.4
860TPU1/40TPU2	6.13	50.63	8.3
TPU2	10.68	23.55	2.2

La ventana viscoelástica de Chang es una herramienta simple para determinar el equilibrio de las propiedades viscoelásticas de los PSA.³¹ Las ventanas viscoelásticas de Chang a 25 °C de los PSAs TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2 se muestran en la Figura V.14. Las diferencias entre los módulos elástico (G') y viscoso (G'') son menores en los PSAs de las mezclas de TPU1 y TPU2 con respecto a los PSAs de TPU1 y TPU2, lo que anticipa un mejor compromiso entre la pegajosidad y la cohesión. Todos los PSAs de las mezclas de TPU1 y TPU2 tienen valores de G' a 0.01 rad/s inferiores a $3 \cdot 10^5$ Pa anticipando un contacto eficiente con el sustrato ya que cumplen el criterio de Dahlquist (Dahlquist sugirió que la pegajosidad de los PSAs requiere un valor de $G' < 3 \cdot 10^5$ Pa a 25 °C y 1 Hz).³² Además, las ventanas de Chang de los PSAs de las mezclas de TPU1 y TPU2 están ubicados en el centro de la ventana viscoelástica, por lo que son PSAs de uso general.

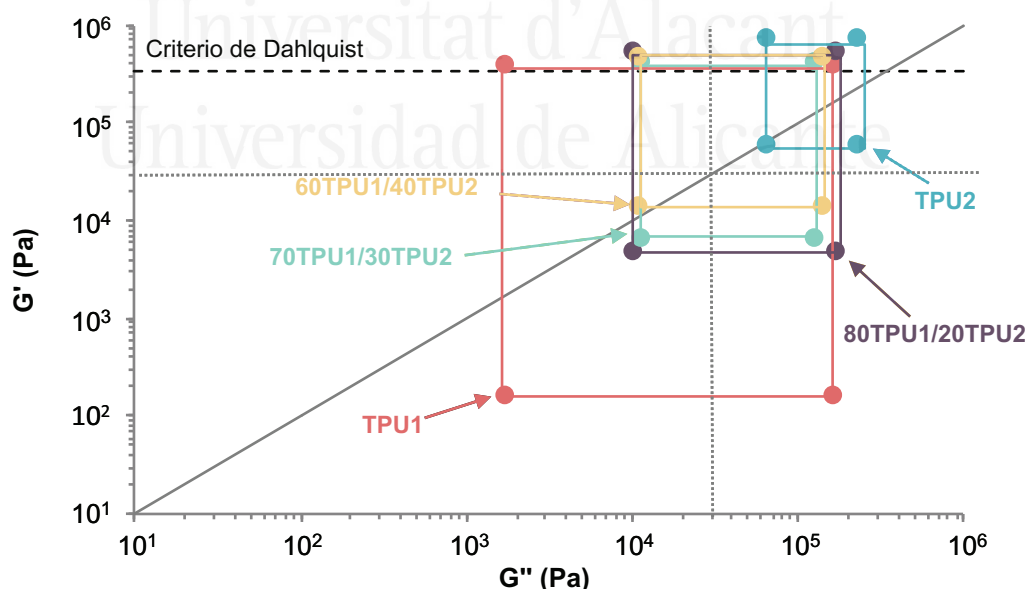


Figura V.14. Ventana de viscoelasticidad de Chang a 25 °C de los PSAs TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2. Experimentos de reología plato-plato; barrido de frecuencia. La línea continua corresponde a $G' = G''$ ($\tan \delta = 1$), la línea discontinua indica el criterio de Dahlquist y la línea punteada delimita los cuadrantes de la ventana de Chang.

La Figura V.15 muestra la variación de tack de los PSAs en función de la temperatura. El PSA de TPU1 muestra los valores de pegajosidad más altos a cualquier temperatura y la pegajosidad se mantiene entre 15 y 30 °C. El PSA de 80TPU1/20TPU2 muestra una tendencia similar y sus valores de pegajosidad son ligeramente más bajos que los del PSA de TPU1, mientras que el PSA de 70TPU1/30TPU2 presenta una pegajosidad menor y similar entre 15 y 40 °C. Los valores de pegajosidad más bajos corresponden al PSA de TPU2 y su pegajosidad máxima aparece a 25-30 °C. A 25 °C, la pegajosidad de los PSAs oscila entre 391 y 634 kPa y es similar en todos los PSAs preparados con mezcla de TPU1 y TPU2 con un contenido de TPU1 de 70% en peso o inferior; sin embargo, a 15 y 30 °C la pegajosidad de los PSAs disminuye al aumentar su contenido en TPU2, lo que puede relacionarse con el menor contenido de segmentos flexibles. En resumen, la pegajosidad de los PSAs puede diseñarse cambiando el contenido de sus segmentos flexibles y su variación con la temperatura está relacionada con sus propiedades viscoelásticas.

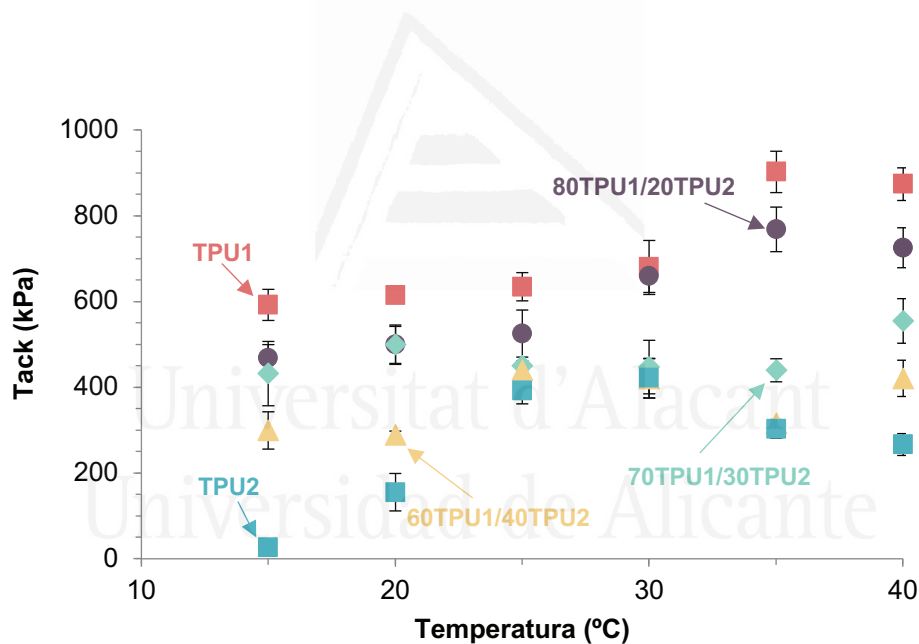


Figura V.15. Variación de la pegajosidad de los PSAs de TPU1, TPU2 y las mezclas de TPU1 y TPU2 en función de la temperatura.

Además de una pegajosidad adecuada, los PSAs deben poseer una fuerza de pelado adecuada y suficiente cohesión. La Tabla V.9 muestra los valores de pelado a 180° de las uniones acero inoxidable 304/TPU PSA medidas después de 30 minutos de formación de las uniones. Las fuerzas de pelado a 180 ° de las uniones preparadas con los PSAs de TPU1 y TPU2 son bajas y el tipo de fallo observado es diferentes, siendo de cohesión del adhesivo para la unión con el PSA de TPU1 que no es aceptable en un adhesivo PSA, y

de adhesión al sustrato de acero inoxidable en la unión con el PSA TPU2, el cual es deseable. Los tipos de fallo en las uniones de los PSA están relacionados con su cohesión o *holding time*, que es bastante bajo en el PSA de TPU1, y bastante alto en el PSA de TPU2. Curiosamente, los valores de fuerza de pelado a 180° de las uniones de los PSAs de las mezclas de TPU1 y TPU2 son más altos que los de los PSAs de TPU1 y TPU2, encontrándose los valores máximos de 1.29 y 0.43 kN/m en las uniones de los PSAs de 80TPU1/20TPU2 y 70TPU1/30TPU2 respectivamente. Como el PSA de 70TPU1/30TPU2 tiene un *holding time* mayor, este presenta un fallo de adhesión al acero inoxidable. En resumen, el PSA de 70TPU1/30TPU2 muestra un excelente equilibrio de pegajosidad, fuerza de pelado y cohesión para ser utilizado como adhesivo sensible a la presión de uso general. Este equilibrio de propiedades se debe al contenido adecuado de segmentos flexibles y a la formación de nuevas interacciones de uretano con enlaces de hidrógeno que causan un menor grado de separación de fases.

Tabla V.9. Valores de *tack*, *holding time* y fuerzas de pelado a 180° a 25 °C para los PSAs de TPU1, TPU2 y mezclas de TPU1 y TPU2.

TPU PSA	Tack a 25 °C (kPa)	Fuerza de pelado a 180° (kN/m) ^a	Holding time a 25 °C (min)
TPU1	634 ± 33	0.35 ± 0.04 (CA)	152 ± 46
80TPU1/20TPU2	525 ± 55	1.29 ± 0.06 (CA)	442 ± 134
70TPU1/30TPU2	450 ± 5	1.43 ± 0.25 (A)	847 ± 55
60TPU1/40TPU2	440 ± 21	0.85 ± 0.08 (A)	2115 ± 128
TPU2	391 ± 30	0.22 ± 0.04 (A)	4211 ± 10

^a CA, fallo de cohesión de adhesivo; A, fallo de adhesión sobre acero inoxidable 304.

V.4. CONCLUSIONES

Los adhesivos sensibles a la presión con buen balance de adhesión y cohesión se han preparado mezclando poliuretanos termoplásticos con diferentes propiedades. El procedimiento para preparar las mezclas de los TPUs determina sus propiedades viscoelásticas, y sus propiedades como PSAs mejorándose la pegajosidad y la fuerza de pelado a 180°, y obteniéndose una cohesión adecuada.

Las mezclas de TPU1 y TPU2 muestran contribuciones similares de los grupos de uretano libres y enlazados por enlaces de hidrógeno, lo que indica que poseen grados de separación de fases muy similares, y menores que los de los TPUs de partida. Todas las

mezclas de TPU1 y TPU2 presentan una temperatura de transición vítrea de los segmentos flexibles aproximadamente a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ independientemente de la composición de la mezcla, confirmando un grado de separación de fase similar. Además, se observan dos descomposiciones térmicas principales una a $308\text{--}317\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a los segmentos rígidos de uretano y a $363\text{--}373\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a los segmentos flexibles. Las pérdidas de peso de los segmentos rígidos aumentan y las de los segmentos flexibles disminuye al aumentar la cantidad de TPU2 en las mezclas. El valor de módulo elástico de las mezclas de TPU1 y TPU2 es intermedio entre el valor para TPU1 y TPU2 y son similares a temperaturas inferiores a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El valor del módulo en el cruce de módulo elástico y viscoso es más bajo que en los TPUs de partida, lo que puede estar relacionado a su menor grado de separación de fases.

Las propiedades mejoradas de las mezclas de TPU1 y TPU2 se deben a la eliminación de los enlaces de hidrógeno entre los segmentos rígidos en las disoluciones de TPU1 y TPU2 en MEK y la formación de nuevos enlaces tras la eliminación del disolvente, produciendo una estructura diferente a la de los TPUs de partida mucho más compleja, lo que conduce a un menor grado de separación de fases entre los dominios rígidos y flexibles. Las mezclas de TPU1 y TPU2 más eficientes se obtienen añadiendo entre 20 y 30% en peso de TPU2, probablemente debido una mayor movilidad de las cadenas poliméricas de TPU2 durante la eliminación de MEK. Como consecuencia, se mejora las propiedades de los PSAs preparados con mezcla de TPU1 y TPU2 obteniéndose buena pegajosidad, valores adecuados de fuerza de pelado a 180° y una cohesión suficiente, particularmente en el PSA de 70TPU1/30TPU2. Por lo tanto, los nuevos PSAs basados en mezclas de TPUs se pueden usar para fabricar etiquetas y cintas para aplicaciones médicas en las que la pegajosidad se puede mantener en un amplio rango de temperaturas sin sacrificar la cohesión y la fuerza de pelado a 180° .

V.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Feldstein, M.M.; Dormidontova, E.E.; Khokhlov, A.R. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *42*, 79–153.
- [2] Mehravar, E.; Gross, M.A.; Agirre, A.; Reck, B.; Leiza, J.R.; Asua, J.M. *Eur. Polym. J.* **2018**, *98*, 63–71.
- [3] Deng, X. *J. Adhes.* **2018**, *94*, 77–96.
- [4] Mecham, S.; Sentman, A.; Sambasivam, M. *J. Appl Polym. Sci.* **2010**, *116*, 3265–3260.
- [5] Czech, Z.; Milker, R.; Malec, A. *Rev. Adv. Sci.* **2006**, *12*, 189–199.
- [6] Venkatraman, S.; Gale, R. *Biomaterials.* **1998**, *19*, 1119–1136.
- [7] Lobo, S.; Sachadeva, S.; Goswami, T. *Therapeutic delivery.* **2016**, *7*, 33–48.
- [8] Ho, K.Y.; Dodou, K. *Int. J. Pharm.* **2007**, *333*, 24–33.
- [9] Wolf, H.-M.; Dodou, K. *Pharm Res.* **2014**, *31*, 2186–2202.
- [10] Tombs, E.L.; Nikolaou, V.; Nurumbetov, G.; Haddleton, D.M. *J. Pharm. Innov.* **2018**, *13*, 48–57.
- [11] Feldstein, M.M.; Siegel, R.A. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2012**, *50*, 739–772.
- [12] Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilker, G.L. *Polymer.* **2015**, *58*, A1–A36.
- [13] Czech, Z.; Hinterwaldner, R. Pressure-sensitive adhesives based on polyurethanes. In *Handbook of pressure sensitive adhesives and products. Fundamentals of pressure sensitive adhesives and products applications of pressure –sensitive products*, 1st ed.; Benedek, I.; Feldstein, M.M., Eds.; CRC Press, Taylor and Francis: Boca Raton, London, New York, 2009; Chapter 11, pp. 1–19.
- [14] Dahl, R. Polyurethane pressure-sensitive adhesive. US Patent No. 3,437,622, April 1969.
- [15] Tushaus, L. Pressure-sensitive adhesives based on cyclic terpene urethane resin. US Patent No. 3,718,712 A, February 1973.
- [16] Hartmann, H.; Druschke, W.; Eisentraeger, K.; Muellern, H. Manufacture of pressure-sensitive adhesives. US Patent No. 4,087,392 A, May 1978.
- [17] Müller, H.; Szonn, B. Adhesive sheets and webs and process for their manufacture. US Patent No. 3,930,102 A, April 1974.
- [18] Orr, R.B.; Del, W. Pressure-sensitive adhesive formulation comprising underindexed isocyanate to active hydrogen composition. US Patent No. 5,157,101 A, Jun 1990.
- [19] Kydonieus, A.; Bastar, L.; Shah, K.; Jamshidi, K.; Chang, T.-L.; Kuo, S.-H. Polyurethane pressure-sensitive adhesives. US Patent No. 5,591,820 A, January 1997.
- [20] Shah, K.R.; Chang, T.-L.; Kydonieus, A. Water soluble polymer additives for polyurethane-based pressure sensitive adhesives. US Patent No. 5,714,543 A, February 1998.

- [21] Nakamura, Y.; Nakanoa, S.; Itoa, K.; Imamura, K.; Fujii, S.; Sasakic, M.; Urahama, Y. *J. Adh. Sci. Tech.* **2013**, *27*, 263–277.
- [22] Fuensanta, M.; Martín-Martínez, J.M. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *118*, 148–156.
- [23] Fuensanta, M.; Martín-Martínez, J.M. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2019**, *88*, 81–90.
- [24] Yılıgör, E.; Yılıgör, I.; Yurtsever, E. *Polymer* **2002**, *43*, 6551–6559.
- [25] Mattia, J.; Painter, P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1546–1554.
- [26] Fuensanta, M.; Jofre-Reche, J.A.; Rodríguez-Llansola, F.; Costa, V.; Iglesias, J.I.; Martín-Martínez, J.M. *Progress in Organic Coatings*, **2017**, *112*, 141–152.
- [27] Bagde, K.; Molnár, K.; Sajó, I.; Pukánszky, B. *Express Polym. Lett.* **2011**, *5*, 417–427.
- [28] Wilkes, G.L.; Bagrodia, S.; Humphries, W.; Wildnauer, R. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1975**, *13*, 321–327.
- [29] Wilkes, G.L.; Wildnauer, R. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 4148–4152.
- [30] Chu, S.G. Dynamic mechanical properties of pressure-sensitive adhesives. In *Adhesive bonding*; Lee, L.H., Ed.; Plenum Press: New York, 1991; pp. 97–138.
- [31] Chang, E.-P. *J. Adhes.* **1997**, *60*, 233–248.
- [32] Dahlquist, C.A. Pressure sensitive adhesives. In *Treatise on Adhesion and Adhesives*; Patrick, R.L., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1969; pp. 219–260.

CAPÍTULO VI

Conclusiones generales



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI. Conclusiones generales

A partir de los resultados experimentales obtenidos en esta tesis doctoral y la discusión de los mismos, se pueden obtener las siguientes conclusiones generales:

1. Se ha demostrado que se pueden obtener adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos mediante el diseño adecuado de la estructura segmentada, únicamente utilizándose mezclas de polioles de diferente peso molecular.
2. El diseño de la estructura de los TPUs se ha realizado usando mezclas de polioles de peso molecular 2000 y 1000 g/mol, obteniéndose PSAs con buena pegajosidad en el rango de temperaturas 10-37 °C, concretamente para TPUs con un mayor contenido en polioliol de mayor peso molecular y un importante grado de separación de fases. Además, la fuerza de pelado a 180° es adecuada para ser usados como PSAs reposicionables.
3. Por otra parte, se ha variado el contenido en segmentos rígidos de los TPUs PSAs mediante una estrategia sencilla que consiste en la mezcla de polioles con una mayor diferencia de pesos moleculares, 2000 y 450 g/mol, manteniendo constante la relación NCO/OH.
4. Se ha demostrado que el contenido en segmentos rígidos y el grado de separación de fases de los TPUs PSA determina sus propiedades adhesivas finales, y un aumento del contenido en segmentos rígidos aumenta la cohesión del TPU PSA.

5. Se han preparado PSAs con buen balance de adhesión y cohesión empleando un método nuevo y sencillo basado en mezcla física de dos TPUs con propiedades muy diferentes; un TPU con excelente pegajosidad y pobre cohesión y otro TPU con buena cohesión y pobre adherencia.
6. Además, se ha estudiado el procedimiento para preparar las mezclas de los TPUs, y se ha demostrado que éste determina sus propiedades viscoelásticas y sus propiedades como PSAs, mejorándose la pegajosidad y la fuerza de pelado a 180°, y obteniéndose una cohesión adecuada.
7. Se ha propuesto un mecanismo para explicar las propiedades mejoradas de las mezclas de TPUs que consiste en la eliminación de enlaces de hidrógeno entre los segmentos rígidos en las disoluciones de TPUs en MEK y la formación de nuevos enlaces de hidrógeno tras la eliminación del disolvente, produciendo una estructura diferente a la de los TPUs de partida mucho más compleja, lo que conduce a un menor grado de separación de fases entre los dominios rígidos y flexibles.
8. Finalmente, la mezcla 70TPU1/30TPU2 mejora las propiedades de los dos TPUs de partida además, de mostrar un buen balance de las propiedades de pegajosidad-adhesión-cohesión.

CAPÍTULO VII

Investigación futura



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VII. Investigación futura

Esta tesis doctoral marca el inicio de estudios fundamentales que aporten un mayor conocimiento sobre qué aspectos generales afectan a la adhesión en adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretanos termoplásticos. Además, es un primer paso para el entendimiento de los factores que afectan a la relación estructura-propiedades de los PSAs basados en TPUs, que facilitará el diseño de nuevas formulaciones para aplicaciones específicas de dichos adhesivos. A continuación, se enumeran los aspectos más importantes que se deberían investigar en un futuro:

- **Uso de la mezcla de polioles con distinta naturaleza química.** En esta tesis doctoral no se ha estudiado la influencia de mezcla de polioles de diferente naturaleza química. Cada polioliol (poliéter, poliéster, policarbonato etc..) imparte unas propiedades al TPU características del polioliol, pero ninguno de los polioles imparte todas las propiedades deseadas como buenas propiedades mecánicas, elasticidad, resistencia a disolventes, alta estabilidad frente hidrolisis, absorción de agua, permeabilidad, resistencia temperatura a intemperie y hongos etc...por lo que el uso de polioles de diferente naturaleza durante la síntesis podría ser una estrategia para obtener buenas propiedades sinérgicas.

- **Influencia de la relación NCO/OH en las propiedades del PSA.** Este estudio se ha centrado en ver la influencia de los segmentos flexibles en adhesivos sensibles a la presión basados en poliuretano termoplástico manteniendo constante la relación NCO/OH y es evidente que una variación de la relación NCO/OH producirá modificaciones en la estructura de los TPUs y en consecuencia en sus propiedades como adhesivo sensible a la presión.
- **Efecto de la estructura química del isocianato en la relación estructura-propiedades de los PSAs.** En la revisión bibliográfica realizada en esta tesis doctoral, se discute el efecto de los segmentos rígidos en las propiedades de los poliuretanos termoplásticos, pero hasta la fecha no se han realizado el efecto del uso de diisocianatos simétricos y/o asimétricos, así como la aromaticidad, etc en las propiedades de un PSA.
- **Efecto del extendedor de cadena en las propiedades adhesivos del PSA.** Desde el punto de vista de evaluar el efecto de la modificación de la estructura de los segmentos rígidos en las propiedades de los PSAs basados en poliuretanos termoplásticos, el extendedor de cadena juega un papel importante.

ANEXO



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

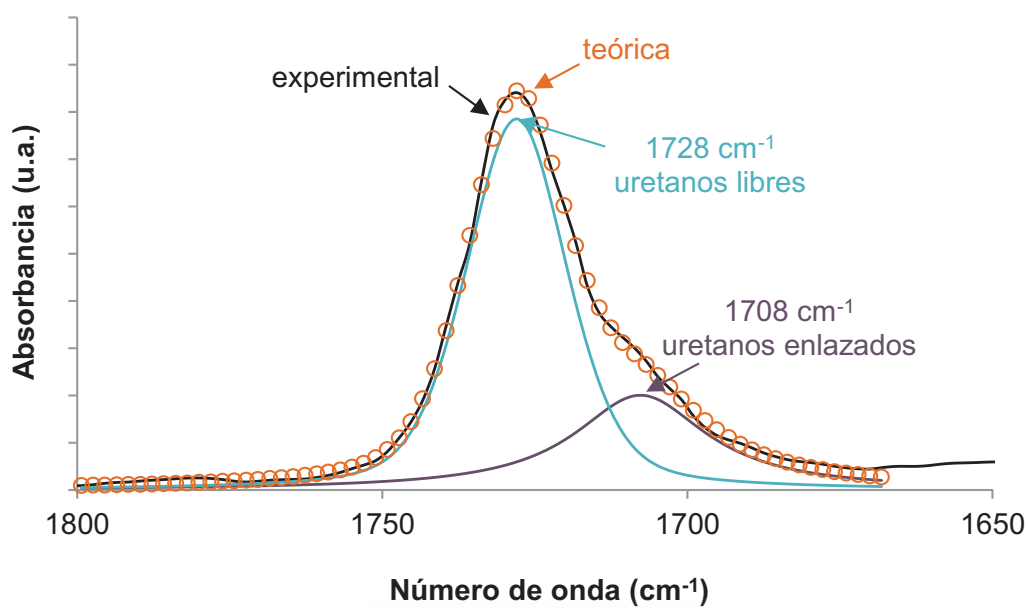


Figura A.III.1. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000.

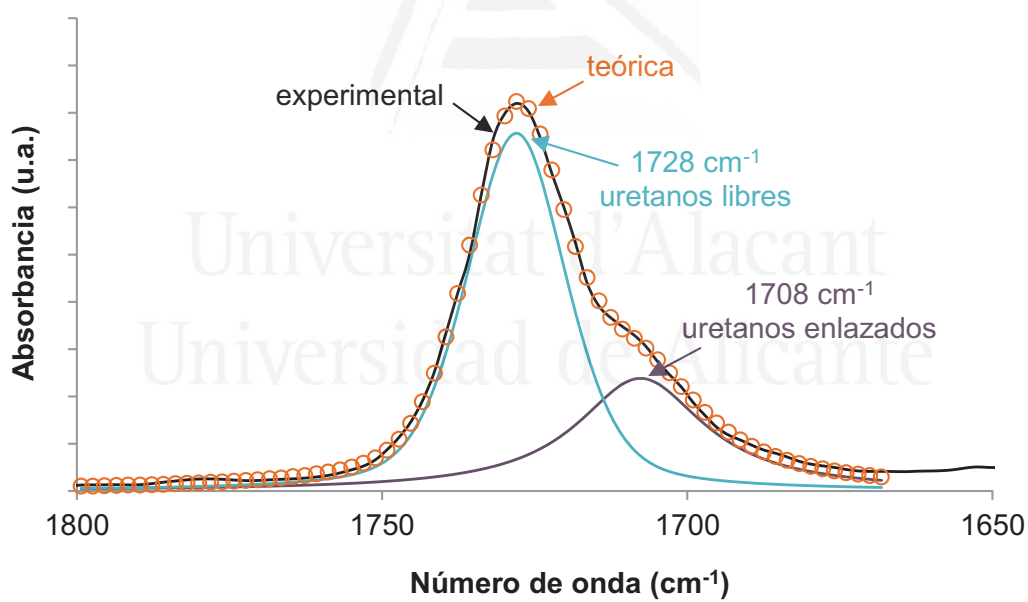


Figura A.III.2. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000(75)PPG1000(25).

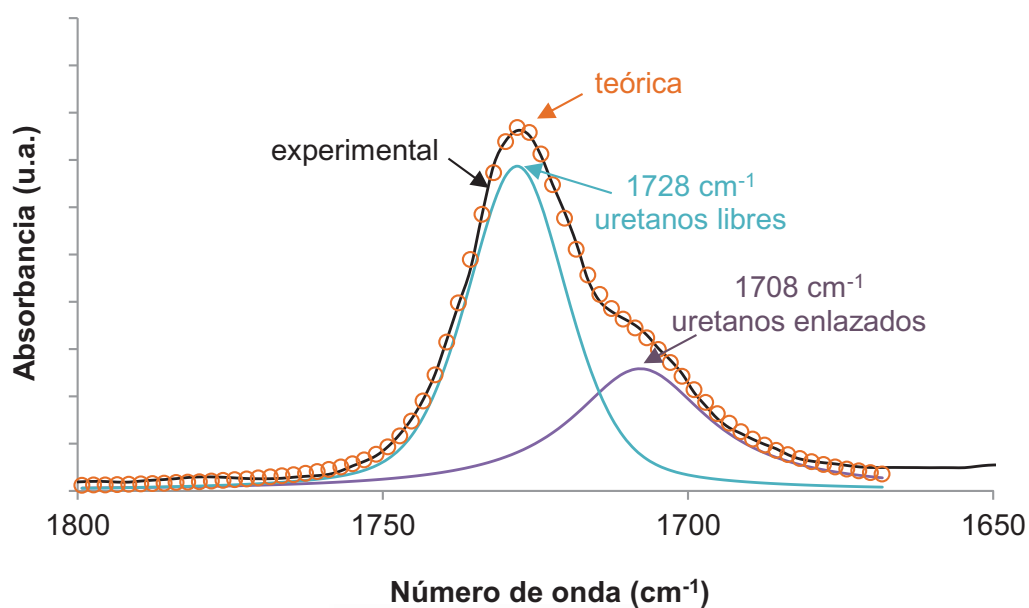


Figura A.III.3. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000(50)PPG1000(50).

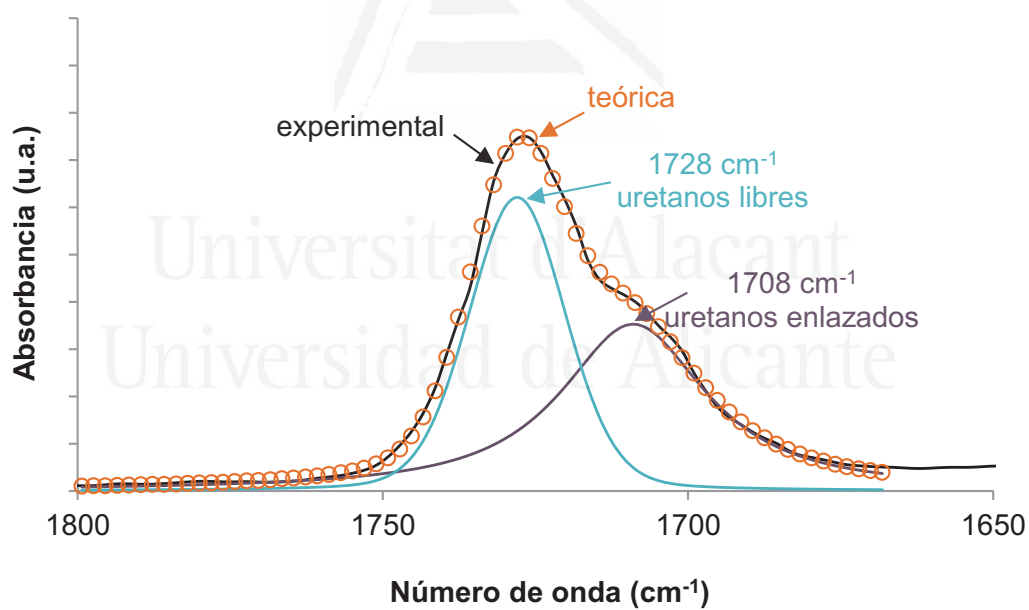


Figura A.III.4. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000(25)PPG1000(75).

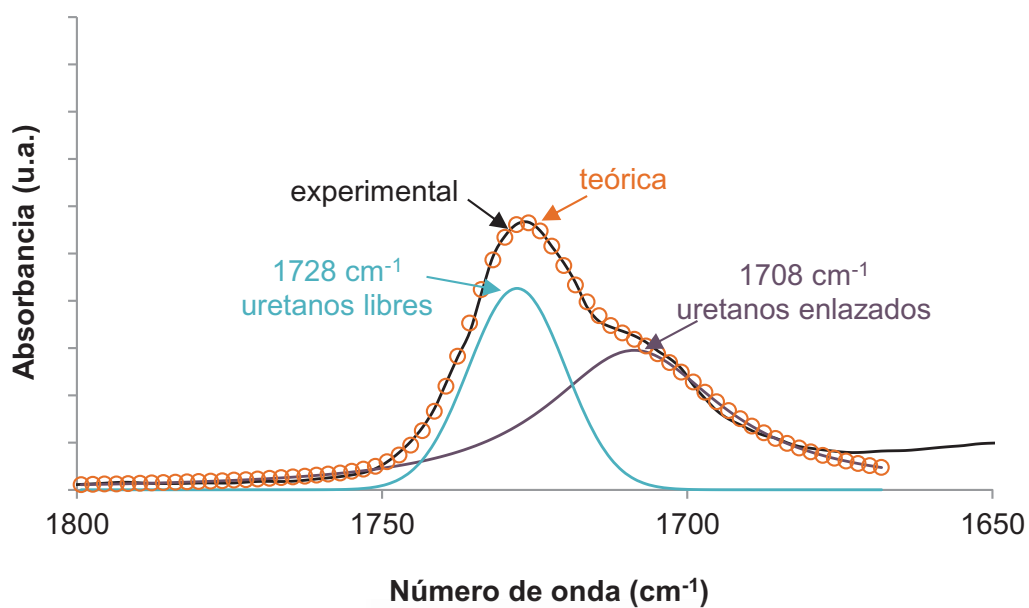


Figura A.III.5. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG1000.

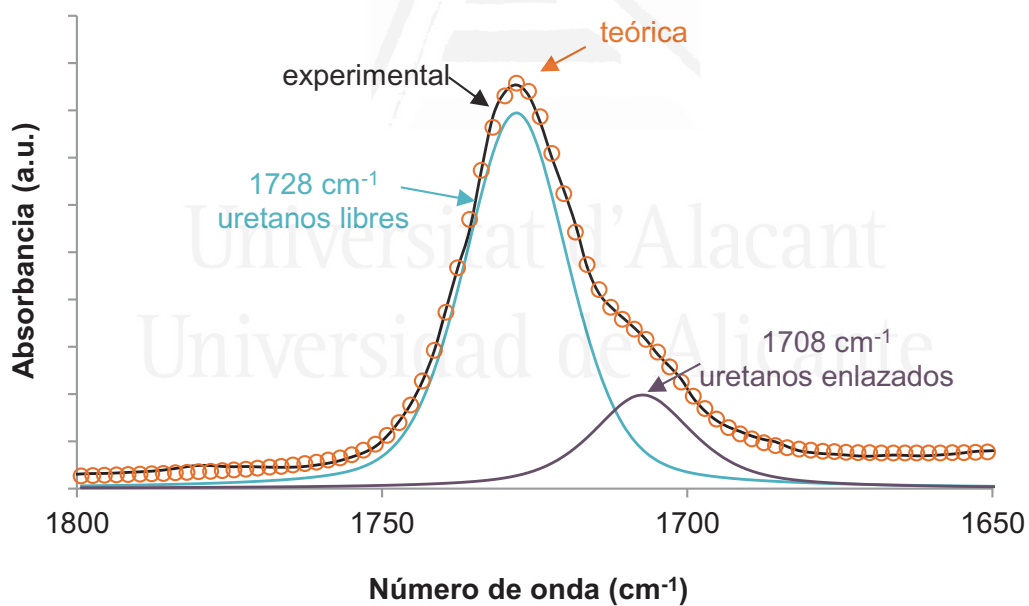


Figura A.III.6. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000 con NCO/OH 1.20.

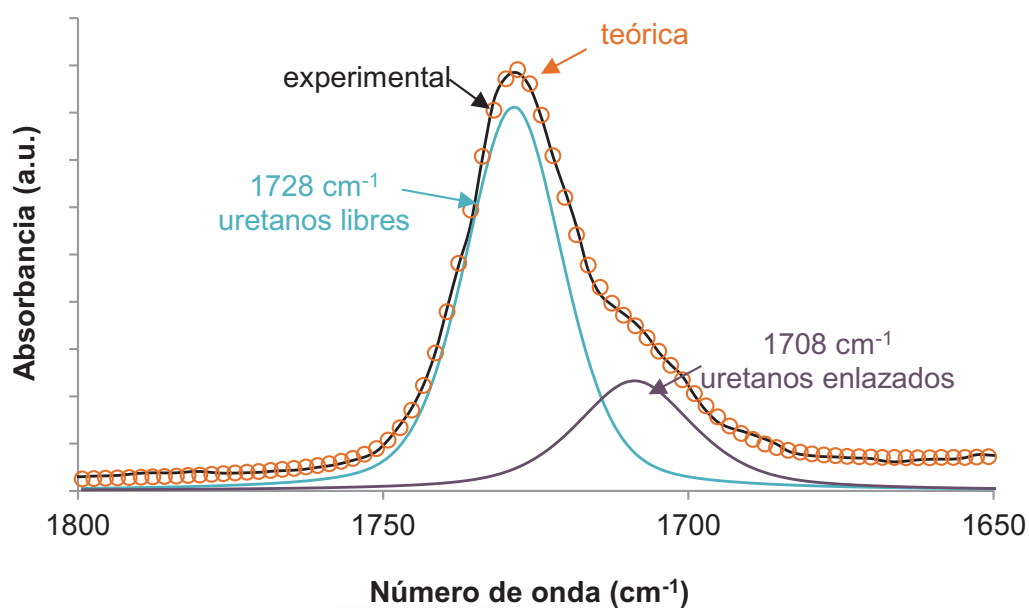


Figura A.III.7. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000 con NCO/OH 1.30.

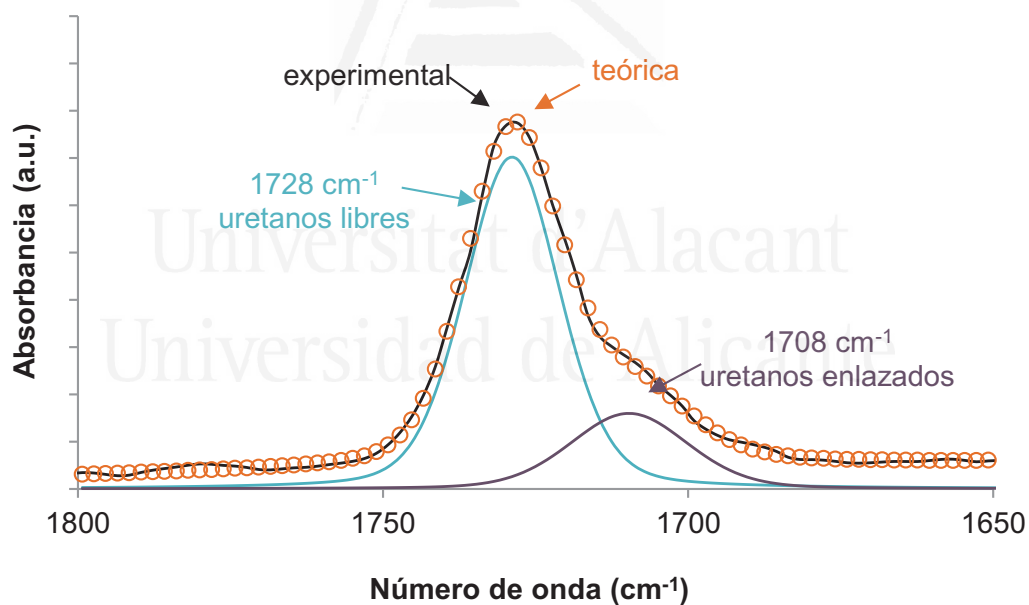


Figura A.III.8. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000 con NCO/OH 1.35.

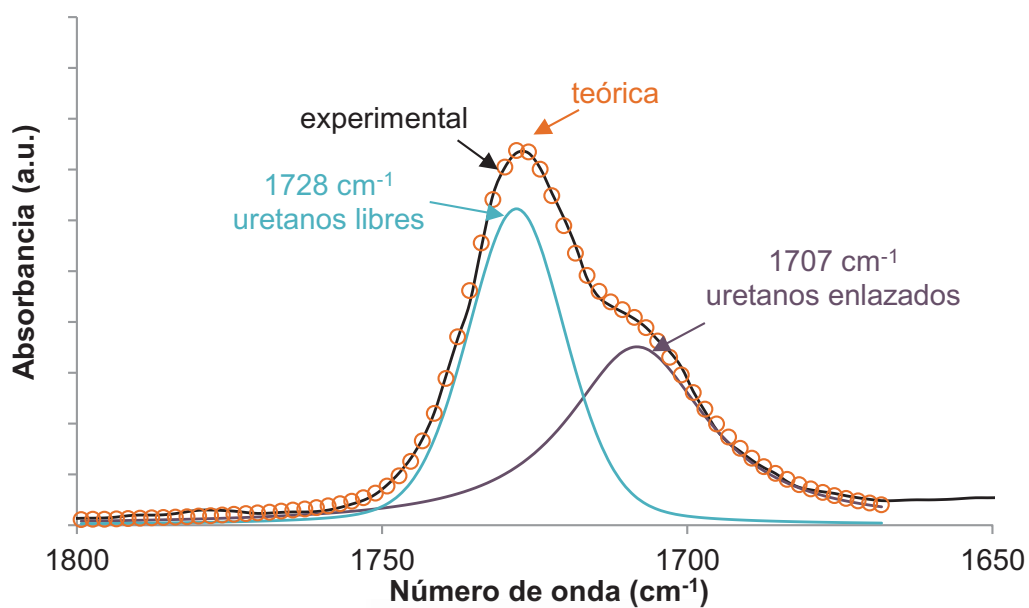


Figura A.IV.1. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000(75)PPG450(25).

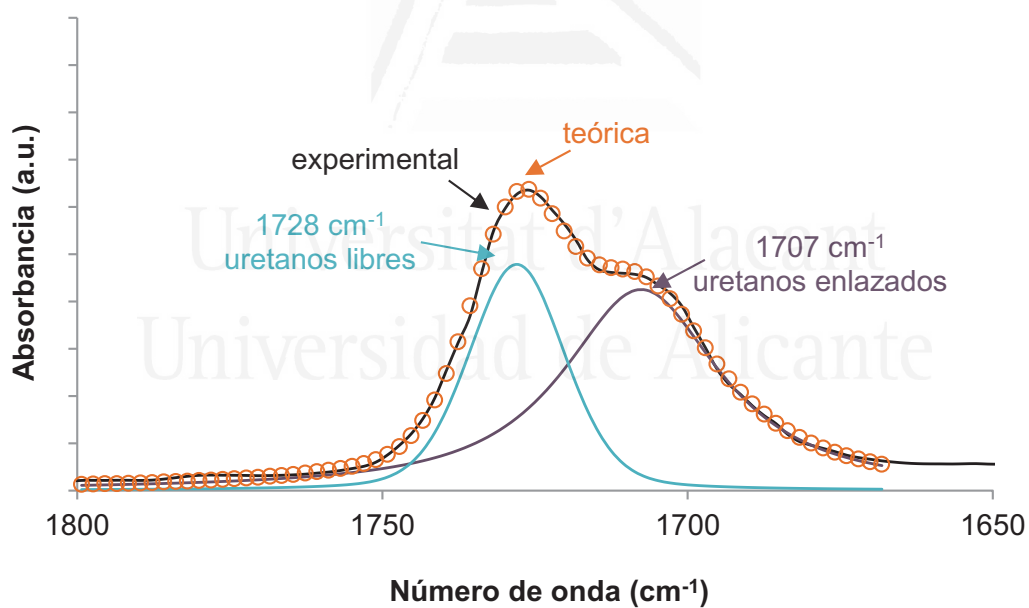


Figura A.IV.2. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000(50)PPG450(50).

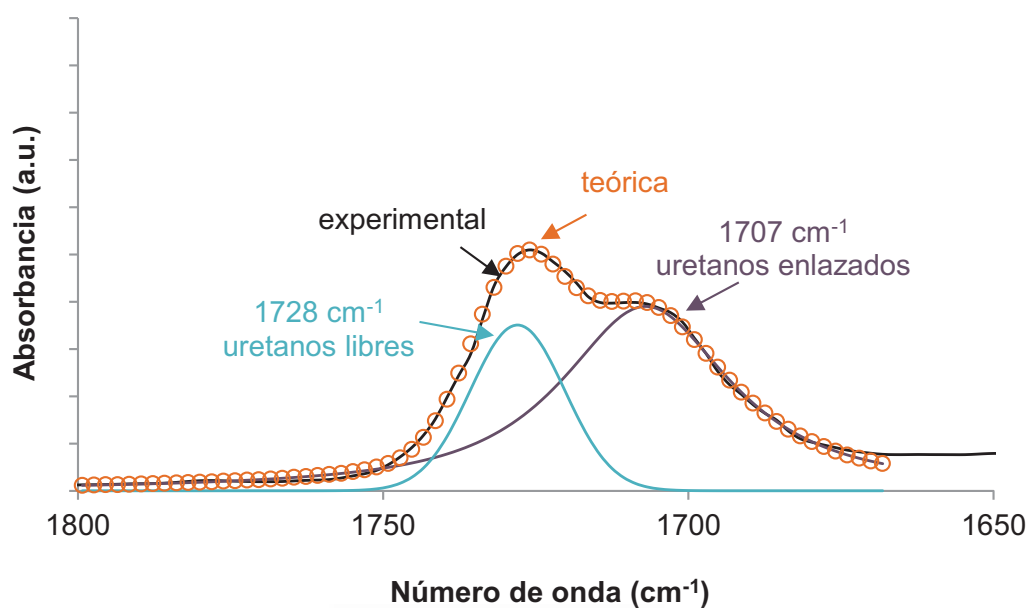


Figura A.IV.3. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG2000(25)PPG450(75).

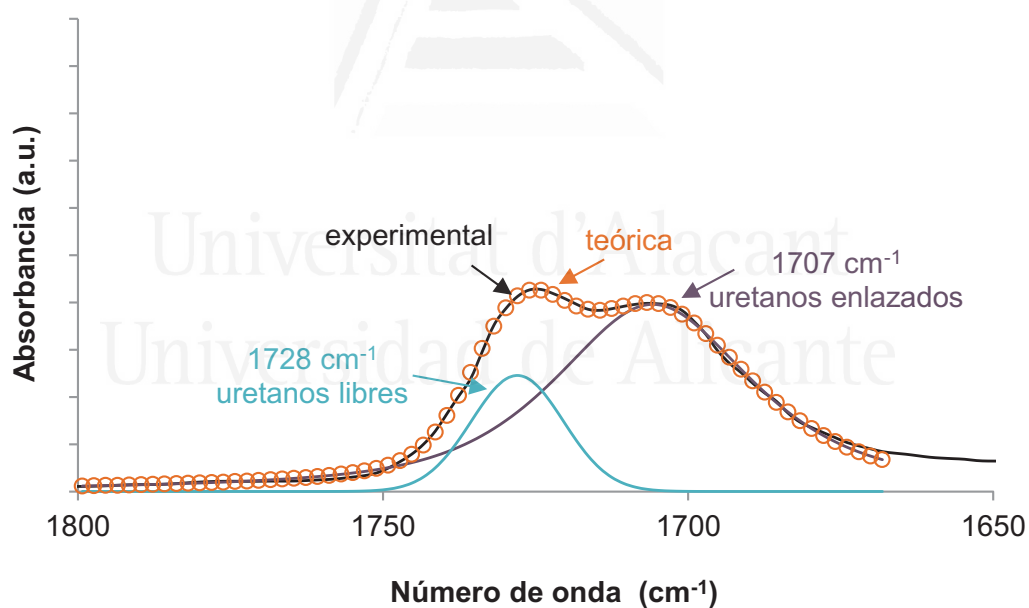


Figura A.IV.4. Deconvolución de la banda de tensión C=O de TPU-PPG450.

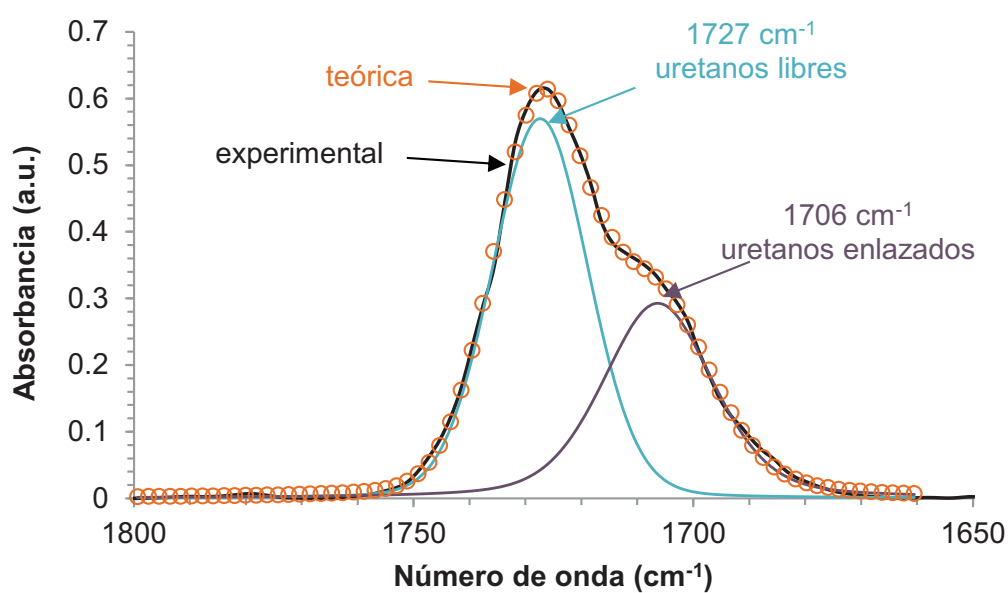


Figura A.V.1. Deconvolución de la banda de tensión C=O de 80TPU1/20TPU2.

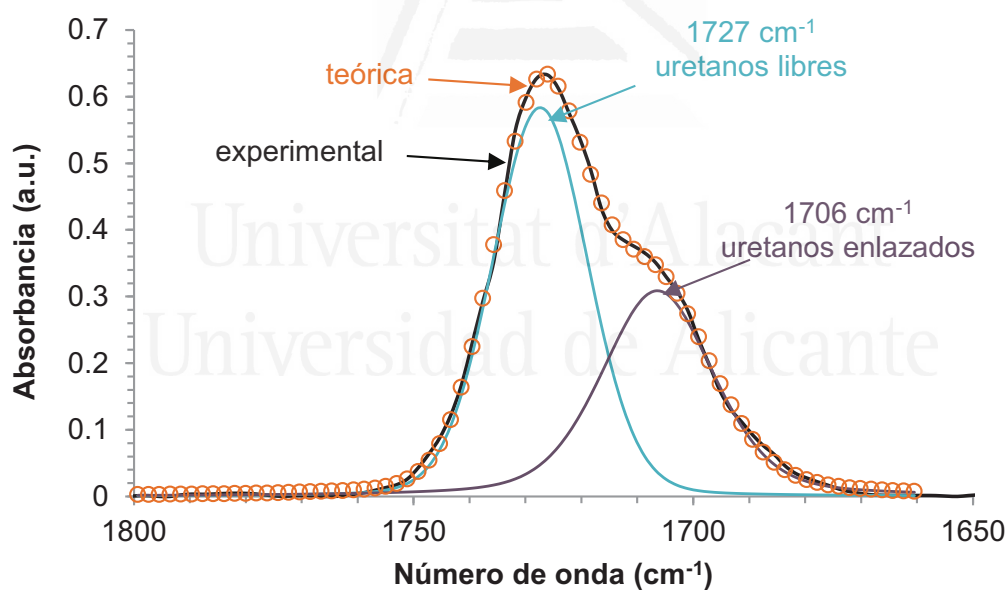


Figura A.V.2. Deconvolución de la banda de tensión C=O de 70TPU/30TPU2.

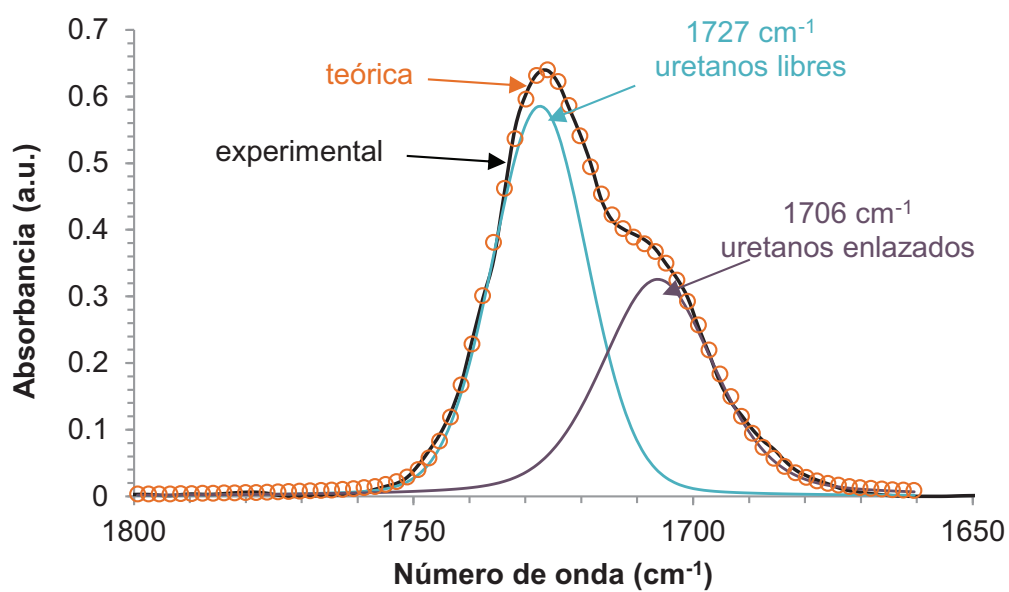


Figura A.V.3. Deconvolución de la banda de tensión C=O de 60TPU1/40TPU2.